

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 17 DEC 2004

WIPO PCT



**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 50 368.4

**Anmeldetag:** 29. Oktober 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zum Reaktiv-Färben von Leder

**IPC:** C 09 B, D 06 P

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. September 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

## Verfahren zum Reaktiv-Färben von Leder

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Leder und neue Farbstoffe, die zum Reaktiv-Färben von Leder besonders geeignet sind.

5

Die Färbung von gegerbtem Leder erfolgt derzeit mit sauren Farbstoffen, Direktfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen oder basischen Farbstoffen. Die Erzielung hoher Farbin-  
tensitäten und hoher Farbbeständigkeiten, insbesondere Nass- und Schweißechthei-  
ten, ist mit diesen Farbstoffen schwierig und für mittlere bis hohe Farbtiefen bis heute  
noch nicht befriedigend gelöst worden.

10

Um die Nass- und Schweißechtheit zu verbessern, wird das Leder häufig mit kationi-  
schen Komplexmierungsmitteln behandelt, die den Farbstoff komplexieren und so die  
Löslichkeit im Kontakt mit Wasser vermindern. Die erzielbaren Nass- und Schweiß-  
echtheiten und Abriebbeständigkeiten sind jedoch für intensive Farbnuancen noch  
nicht ausreichend. Ferner neigen daraus gefertigte Lederartikel beim Gebrauch zu Ab-  
färbungen. Das Erzielen hoher Echtheiten bei mittleren bis hohen Farbtiefen erfordert  
zudem eine sehr sorgfältige Farbstoffauswahl und die Abstimmung des eingesetzten  
Farbstoffs mit den eingesetzten Lederhilfsmitteln, weiterhin geeignete Fettungsmittel  
und Nachgerbstoffauswahl. Zudem ist es in der Regel zur Erzielung der gewünschten  
Echtheiten erforderlich, Farbstoff und Fettungsmittel und in einigen Fällen auch den  
Nachgerbstoff in getrennter Flotte zu applizieren, was aufgrund des erforderlichen Flot-  
tenwechsels eine Verlängerung der Gesamtprozessdauer und zudem einen verstärk-  
ten Anfall von Abwasser zur Folge hat.

25

Der Färbeprozess im wässrigen und sauren Medium unter Verwendung konventionel-  
ler Lederfarbstoff ist folglich durch die unterschiedlichen Verfahrensschritte und mit-  
verwendeten Chemikalien komplex und langwierig und kostenintensiv. Zudem können  
die oben geschilderten Echtheitsprobleme durch diese Maßnahmen nicht grundlegend  
gelöst werden. Grund hierfür ist, dass die eingesetzten konventionellen Farbstoffe über  
ionische Wechselwirkungen an das Leder gebunden sind. Durch Einwirkung wässriger  
alkalischer Lösungen, wie beispielsweise durch Waschflüssigkeiten oder in Tests zur  
Schweißechtheit, wird die Ionenbindung zwischen Leder und Farbstoff zerstört, so  
dass sich der Farbstoff aus dem Leder löst und umgebende Materialien, z.B. Begleit-  
gewebe anfärbt.

35

Verschiedentlich wurde versucht, die Farb- und Nassechtheit des gefärbten Leders  
durch Reaktivfärben zu verbessern. Unter Reaktivfärben versteht man die Verwendung  
von Farbstoffen, die funktionelle Gruppen aufweisen, welche mit den funktionellen  
Gruppen des Leders eine kovalente chemische Bindung ausbilden können.

40

So beschreiben T.C. Mullen in the Leather Manufacturer 1964, S. 18 ff. und in J. Soc. Leather, Trades, Chem. 46, 1967, S. 162 ff. sowie M.L. Fein et al. in J. Am. Leather Chem. Assoc. 65, 1970, S.584-591 die Verwendung von Reaktivfarbstoffen, die als  
5 der Anteil an chemisch gebundenem Farbstoff, sind mit etwa 70 bis 75 % jedoch nur mäßig und lösen die oben geschilderten Probleme nicht. Zudem ist das Verfahren auf mit Chrom gegerbte Leder beschränkt.

Um diese Nachteile zu überwinden, schlägt die DE-A 3529294 vor, für die Lederfärbung Farbstoffe zu verwenden, die wenigstens eine 1,3,5-Triazinylgruppe, an die ein  
10 Substituent mit einem quartären Stickstoffatom gebunden ist, aufweisen. Eigene Untersuchungen der Anmelderin an N-Acetyllysin als Modellsystem haben jedoch gezeigt, dass unter den dort beschriebenen Färbebedingungen eine Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen Farbstoff und der Aminogruppe des N-Acetyllysins nicht in signifi-  
15 kanter Ausmaß erfolgt.

K. Rosenbusch et al. in Das Leder 19, 1962, S. 294 beschreiben die Verwendung von Remazol®-Farbstoffen, die eine Vinylsulfongruppe oder eine Gruppe, aus welcher bei  
20 Einwirkung von Alkalien eine Vinylsulfongruppe freigesetzt wird, aufweisen, zum Färben von Sämisch-Leder. Um eine ausreichende Fixierung zu erreichen sind jedoch lange Färbedauern bei einem pH-Wert von 10 erforderlich. Aufgrund der angewendeten Färbebedingungen, d.h. hoher pH-Wert in Verbindung mit langen Färbezeiten von 7 h und länger kann dieses Verfahren nur zum Färben von Sämischleder eingesetzt werden, das bekanntermaßen gegenüber Alkalien beständig ist. Bei anderen Ledersor-  
25 ten führen die beschriebenen Färbebedingungen zu einer Schädigung des Leders. Eigene Untersuchungen der Anmelderin zeigen zudem, dass bei Einsatz von Remazol®-Farbstoffen, die eine Vinylsulfongruppe aufweisen, eine zufriedenstellende Fixierung nicht erreicht wird.

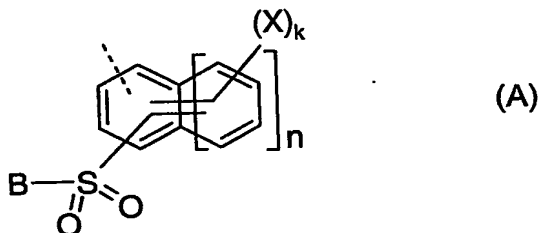
30 Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die bekannte Verfahren zur Lederfärbung mit Reaktivfarbstoffen bei mittleren bis hohen Farbtiefen gute Fixierausbeuten von 85 % und höher nicht erreicht werden. Zur Erreichung hoher Nass- und Schweißechtheiten und einer guten Migrationsstabilität sind die im Stand der Technik erreichten Fixierausbeuten von 70 bis 75 % nicht ausreichend, da der nicht gebundene Farbstoff-  
35 anteil mühsam ausgewaschen werden muss, um die hier geschilderten Probleme zu lösen. Auf die hier geschilderten Nachteile der Lederfärbung mit Reaktiv-Farbstoffen wird auch in The Leather Manufacturer 1999, S.18-23, hingewiesen. Es verwundert daher nicht, dass sich die Lederfärbung mit Reaktivfarbstoffen nicht durchgesetzt hat. Vielmehr werden heute andere Wege gesucht, Farbstoffe kovalent im Leder zu binden,  
40 beispielsweise durch Vorbehandlung des Leders mit polyfunktionellen Aldehyden, die

wenigstens eine Reaktive Gruppe aufweisen, welche mit einer Reaktiven Gruppe des Farbstoffs unter Bindungsbildung reagieren können (siehe DE 100 44 642 A1)

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Färben von Leder bereitzustellen, bei dem auch bei mittleren und hohen Farbtiefen (Farbintensitäten) hohe Echtheiten, insbesondere Nass-, Schweiß- und Reibechtheiten sowie eine hohe Migrationsechtheit erzielt werden. Zudem sollte das Verfahren unter Bedingungen durchgeführt werden können, die nicht oder nur in geringem Umfang zu einer Schädigung des Leders führen.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass bei Verwendung von Farbstoffen F, die wenigstens eine funktionelle Gruppe der nachfolgend definierten Formel A aufweisen, in wässriger Flotte bei pH-Werten von wenigstens pH 7,5 diese Aufgabe gelöst wird. Die Färbung und Fixierung geht dabei so rasch vonstatten, dass nur kurze Färbedauern von 4 h und weniger erforderlich sind um eine hinreichende Farbintensität und eine hohe Fixierung von 85 % und darüber zu erreichen.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Färben von Leder mit wenigstens einem Farbstoff F, der wenigstens eine unter alkalischen Bedingungen aktivierbare Gruppe der Formel A;



aufweist, worin

..... die Bindung zum Rest des Farbstoffmoleküls darstellt;

X für einen elektronenziehenden Rest steht,

k für 1, 2 oder 3 steht,

n 0 oder 1 bedeutet, und

B für eine Gruppe  $\text{CH}=\text{CH}_2$  oder eine Gruppe  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Q}$  steht, worin Q eine unter alkalischen Bedingungen abspaltbare Gruppe steht,

umfassend die Behandlung des Leders mit einer wässrigen Flotte, enthaltend wenigstens einen Farbstoff F, bei einem pH-Wert von wenigstens 7,5, in der Regel im Bereich von 8 bis 11, vorzugsweise im Bereich von 8,5 bis 10,5 und speziell im Bereich von 8,5 bis 10.

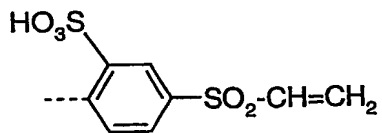
Hier und im Folgenden steht der Ausdruck Alkyl in der Regel für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 und vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen ( $C_1$ - $C_6$ - bzw.  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl) wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und dergleichen. Halogenalkyl steht für Alkyl, wie vorstehend definiert, worin die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig durch Halogenatome, insbesondere durch Fluoratomer ersetzt sind, wie in Trifluormethyl, Trichlormethyl, Pentafluorethyl, und dergleichen. Alkoxy steht für einen über ein Sauerstoffatom gebundenen Alkylrest, wie vorstehend definiert. Gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet, dass der Phenylrest einen oder mehrere, z.B. 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aufweisen kann, die beispielsweise ausgewählt sind unter Halogen, Alkyl, Alkoxy, Nitro, Cyano,  $COOH$ ,  $SO_3H$  und dergleichen. Halogen steht insbesondere für Fluor, Chlor oder Brom.

Elektronenziehende Reste X sind solche, die einen -M- und/oder einen -I-Effekt auf den aromatischen Rest, an den sie gebunden sind, ausüben. Hierzu zählen beispielsweise Fluor oder Chlor, CN,  $NO_2$  sowie Gruppen der Formeln  $-C(O)-R^1$  und  $S(O)_2R^2$ , worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für OH, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl stehen. Sofern der Rest A mehrere Gruppen aufweist ( $k > 1$ ), dann können die Gruppen X gleich oder verschieden sein. Vorzugsweise steht wenigstens eine der Gruppen X für eine Hydroxysulfonyl-Gruppe ( $SO_3H$ ).

Die Variable k steht vorzugsweise für 1 oder 2, d.h. der Rest A weist 1 oder 2 elektronenziehende Reste X auf. Vorzugsweise steht n in Formel A für 0, d.h. der Rest A ist von Benzol abgeleitet. Sofern n für 1 steht, ist der Rest A von Naphthalin abgeleitet. In diesen Fällen kann sich die Gruppe  $SO_2-B$  an dem gleichen Benzolkern wie die wenigstens eine Gruppe X befinden oder an dem anderen Benzolkern.

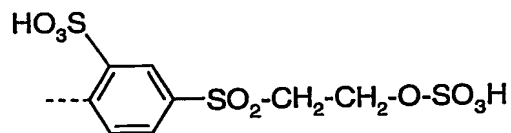
Unter einer unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Gruppe Gruppe Q versteht man Reste, die unter alkalischen Bedingungen, d.h. bei pH-Werten von 7,5 oder darüber unter Eliminierung unter Ausbildung einer Vinylsulfongruppe abgespalten werden. Beispiele für derartige Gruppen sind Halogen, z.B. Chlor, Brom oder Iod, weiterhin  $-O-SO_3H$ ,  $-S-SO_3H$ , Dialkylamino, quartäres Ammoniumreste wie Tri- $C_1$ - $C_4$ -alkylammonium, Benzyl-di- $C_1$ - $C_4$ -alkylammonium oder N-gebundenes Pyridinium, sowie Reste der Formeln  $R^3S(O)_2-$ ,  $R^4S(O)_2O-$ ,  $R^5C(O)O-$ . Hierin stehen  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für Alkyl, Halogenalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei  $R^5$  auch Wasserstoff bedeuten kann. Bevorzugt steht Q für eine Gruppe  $-O-(CO)CH_3$  und insbesondere für  $-O-SO_3H$ .

Erfindungsgemäß bevorzugt steht B in Formel A für  $CH=CH_2$ , eine Gruppe  $CH_2-CH_2-O-C(O)CH_3$  oder eine Gruppe  $CH_2-CH_2-O-SO_3H$ . Insbesondere ist Rest A ausgewählt ist unter den nachfolgenden Resten A1 bis A12:

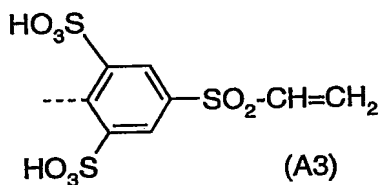


(A2)

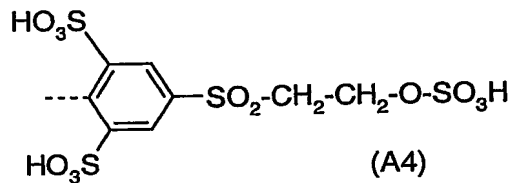
5



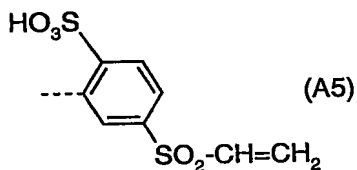
(A1)



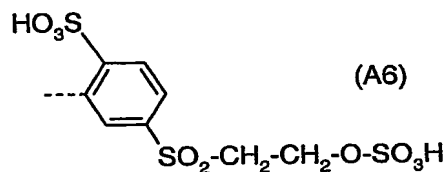
(A3)



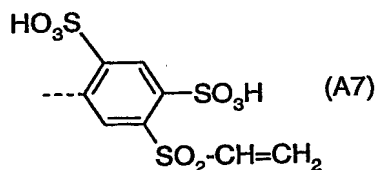
(A4)



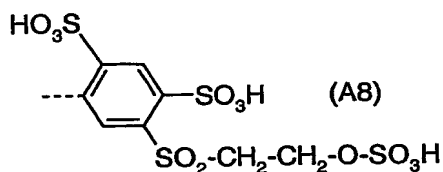
(A5)



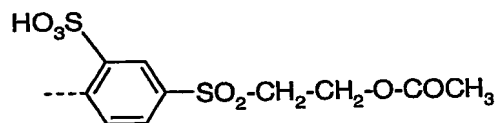
(A6)



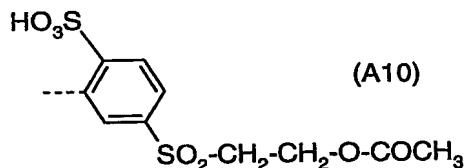
(A7)



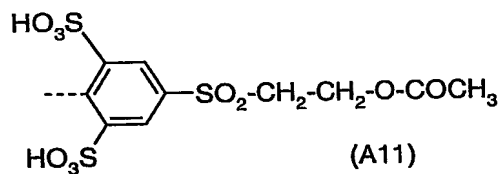
(A8)



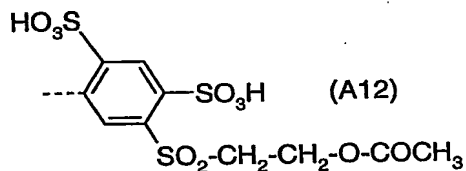
(A9)



(A10)



(A11)



(A12)

5

Besonders bevorzugt hierunter sind Farbstoffe, worin der wenigstens eine Rest A die Formel A1, A2 oder A9 aufweist.

- 10 Zweckmäßigerweise weist der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Farbstoff, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2 der vorgenannten Reste A auf. Dieser Rest A kann,

muss aber nicht Bestandteil des Farbstoffchromophors sein und ist vorzugsweise über eine Gruppe -NH- oder -N=N- mit dem Farbstoffmolekül verbunden.

5 In der Regel weist der Farbstoff F eine oder mehrere, z.B. 1 bis 10, insbesondere 2 bis 8 funktionelle Gruppen je Farbstoffmolekül auf, die dem Farbstoff F Wasserlöslichkeit verleihen. Hierbei handelt es sich in der Regel um anionische bzw. saure funktionelle Gruppen, die im wässrigen Medium bei einem schwach saure oder alkalischen pH-Wert, in der Regel bei pH-Werten oberhalb 4, unter Bildung anionischer Gruppen dissoziieren. Beispiele für derartige Gruppen sind Hydroxysulfonylgruppen (-SO<sub>3</sub>H), Carboxylgruppen (COOH) und Hydroxysulfonyloxygruppen (-O-SO<sub>3</sub>H) sowie die Anionen dieser Gruppen. Diese anionischen/sauren Gruppen können an die Gruppe A und/oder an andere Teile des Farbstoffmoleküls gebunden sein. Sofern diese Gruppen im Farbstoff F als anionische Gruppen vorliegen, versteht es sich von selber, dass der Farbstoff auch die zur Neutralisation erforderlichen Gegenionen umfasst. Geeignete Gegenionen sind insbesondere Alkalimetallionen, speziell Natrium-, Kalium- und Lithiumionen sowie Ammoniumionen, z.B. Ammoniumionen, die sich von Mono-, Di- oder Triethanolamin ableiten.

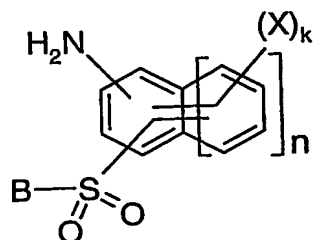
20 Für das erfindungsgemäße Verfahren sind auch Metallkomplexe, vorzugsweise Übergangsmetallkomplexe der vorgenannten Farbstoffe F, insbesondere Komplexe der Übergangsmetalle der Gruppen VI bis X des Periodensystems und hierunter insbesondere des Cu, Cr, Fe, Ni, Co, Mn, Zn und Cd geeignet. Das Molverhältnis von Übergangsmetall zu Farbstoffmolekül in diesen Metallkomplexen liegt üblicherweise im Bereich von 2:1 bis 1:2. In der Regel erfolgt in diesen Farbstoffen die Komplexierung der Metallionen nicht über die vorgenannten anionischen Gruppen sondern über deprotonierte Hydroxylgruppen, über Aminogruppen, Iminogruppen, Stickstoffatome, die in ein aromatisches p-Elektronensystem eingebunden sind, oder über Azogruppen.

30 Typische im erfindungsgemäßen Verfahren Farbstoffe F sind aus Farbstoffen der Phthalocyanin-Reihe, Antrachinon-Farbstoffen, Azofarbstoffen, Formazanfarbstoffen, Triphenyldioxazinfarbstoffen und Triarylmethanfarbstoffen ausgewählt.

35 Derartige Farbstoffe F sind zum Teil aus dem Stand der Technik bekannt, z.B. aus WO 94/18381, EP-A 356 931, EP-A 559 617, EP-A 201 868, DE-A 195 23 245, DE-A 197 31 166, EP 745 640, EP-A 889 098, EP-A 1 097 971, EP-A 880 098 oder können in Analogie zu bekannten Herstellungsverfahren für strukturell ähnliche Farbstoffe, wie sie in dem hier zitierten Stand der Technik sowie aus EP 602 562, EP-A 597 411, EP-A 592 105 oder DE 43 196 74 bekannt sind, hergestellt werden.

40 Zur Herstellung der Farbstoffe F wird man in der Regel eine Aminoverbindung der Formel B

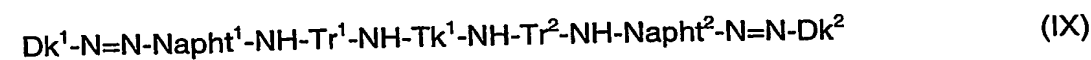
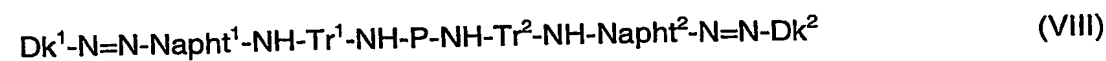
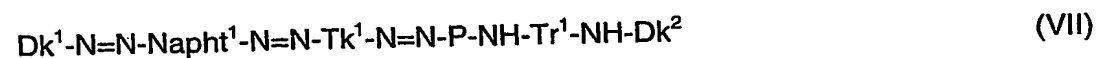
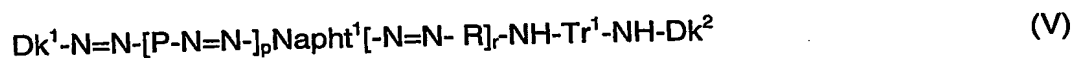
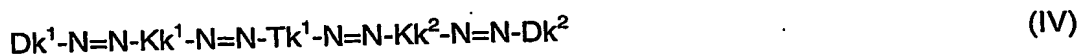
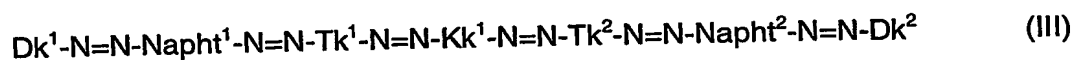
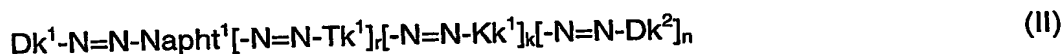
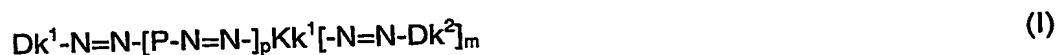
7



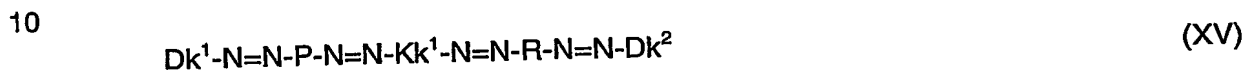
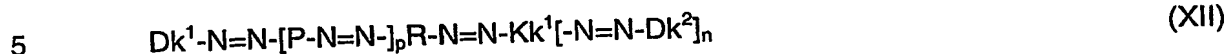
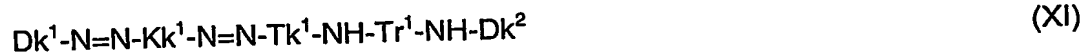
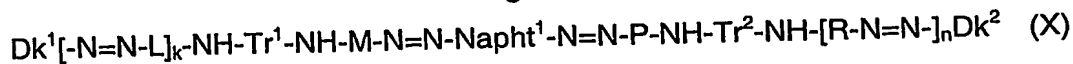
(B).

mit einem Farbstoff-Vorprodukt, dass eine nucleophil verdrängbare Gruppe aufweist, in an sich bekannter Weise zur Reaktion bringen. Beispiele für nucleophil verdrängbare Gruppen sind Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, das an einen Aromaten gebunden ist wie in Halogentriazin-Resten, oder in Form einer Halogensulfonyl-Gruppe oder einer Halogencarbonylgruppe vorliegt. Verfahren hierzu sind aus dem hier zitierten Stand der Technik bekannt oder können in analoger Weise zur Herstellung der Farbstoffe F angewendet werden. Alternativ kann man die Aminoverbindung B auch zunächst diazotieren und dann auf ein entsprechendes Farbstoffvorprodukt kuppeln. Das bei der Reaktion der Aminoverbindung B bzw. ihres Diazoniumsalzes mit dem Farbstoff-Vorprodukt erhaltene Reaktionsprodukt kann bereits der Farbstoff F sein oder seinerseits ein Vorprodukt für den Farbstoff F darstellen, das in Analogie zu bekannten Verfahren zum Farbstoff F weiterverarbeitet wird.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Farbstoff F um eine Azofarbstoff und vorzugsweise um einen Azofarbstoff, der ausgewählt ist unter den Farbstoffen der allgemeinen Formeln I bis XIV und deren Metallkomplexen:



8



worin:

15 k, n, p und r unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen, wobei  $k+n+r$  in Formel II = 1, 2 oder 3 ist;

m 0, 1 oder 2 bedeutet;

20  $\text{Dk}^1$ ,  $\text{Dk}^2$  unabhängig voneinander für einem von einem aromatischen Monoamin abgeleiteten Rest stehen oder eine Gruppe der Formel A bedeutet, wobei in den Formeln I - XII und XV jeweils wenigstens einer der Reste  $\text{Dk}^1$  oder  $\text{Dk}^2$  für einen Rest der Formel A steht

25  $\text{Kk}^1$ ,  $\text{Kk}^2$  unabhängig voneinander für einen ein-, zwei- oder dreiwertigen aromatischen, von Benzol, Naphtalin, Pyrazol, Chinolin, Diphenylamin, Diphenylmethan oder Diphenylether abgeleiteten Rest stehen, der gegebenenfalls einen oder mehrere der folgenden Reste als Substituenten aufweisen kann:  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Hydroxyalkyl}$ , Carboxy- $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylamino}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Dialkylamino}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylaminocarbonyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Dialkylaminocarbonyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylaminocarbonyl}$ ,  $\text{N-(C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylcarbonyl)-N-(C}_1\text{-C}_4\text{-alkylcarbonyl)amino}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Hydroxy-C}_1\text{-C}_4\text{-alkylamino}$ , Carboxy- $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkylamino}$ , Phenylcarbonylamino,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylsulfonyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylaminosulfonyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylsulfonylamino}$ , Phenylsulfonyl, Phenylsulfonylamino, Formamid oder 5- oder 6-gliedriges Heterocycl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 der folgenden Reste:  $\text{OH}$ , Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  oder Phenyl, substituiert ist, wobei 5-gliedriges aromatisches Heterocycl gegebenenfalls am Stickstoff eine Phenylgruppe oder Naphthylgruppe trägt, die gegebenenfalls einen oder zwei der folgenden Reste aufweisen kann:  $\text{OH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ,

30

35

40

und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

Kk<sup>3</sup>

für einen von Benzol oder Naphthalin abgeleiteten einwertigen Rest steht, der gegebenenfalls 1 oder 2 Hydroxysulfonylgruppen aufweist und gegebenenfalls 1, 2 oder 3 weitere Substituenten, ausgewählt unter SO<sub>3</sub>H, COOH, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonylamino, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylcarbonyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenylcarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Phenylsulfonyl, Phenylsulfonylamino, Formamid oder 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 der folgenden Reste: OH, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl, substituiert ist, wobei 5-gliedriges aromatisches Heterocyclyl gegebenenfalls am Stickstoff eine Phenylgruppe oder Naphthylgruppe trägt, die gegebenenfalls einen oder zwei der folgenden Reste aufweisen kann: OH, SO<sub>3</sub>H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

20 Tk<sup>1</sup>, Tk<sup>2</sup>

unabhängig voneinander für einen zweiwertigen aromatischen Rest stehen, der von Benzol, Diphenylamin, Diphenyl, Diphenylmethan, 2-Phenylbenzimidazol, Phenylsulfonylbenzol, Phenylaminosulfonylbenzol, Stilben oder Phenylaminocarbonylbenzol abgeleitet ist, die gegebenenfalls einen oder mehrere der folgenden Reste als Substituenten aufweisen können: SO<sub>3</sub>H, COOH, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

L, M, P und R unabhängig voneinander für einen zweiwertigen aromatischen Rest stehen, der von Benzol oder Naphthalin abgeleitet ist, die gegebenenfalls einen oder mehrere, z.B. 1, 2, 3, 4 oder 5 der folgenden Reste als Substituenten aufweisen können: SO<sub>3</sub>H, COOH, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonylamino, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylcarbonyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenylcarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Phenylsulfonyl, Phenylsulfonylamino, Formamid oder 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 der folgenden Reste: OH, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl, substituiert ist, wobei 5-gliedriges aromatisches Heterocyclyl gegebenenfalls am Stickstoff eine Phenylgruppe oder Naphthylgruppe trägt, die gegebenenfalls einen oder zwei der folgenden Reste aufweisen

kann: OH, SO<sub>3</sub>H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

5 Napht<sup>1</sup>, Napht<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen von Naphthalin abgeleiteten zweiwertigen Rest stehen, der 1 oder 2 Hydroxysulfonylgruppen aufweist und gegebenenfalls 1, 2 oder 3 weitere Substituenten, ausgewählt unter OH, NH<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, 4-Methylphenylsulfonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminosulfonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, 4-Methylphenylaminosulfonyl und Resten NHC(O)R<sup>x</sup>, worin R<sup>x</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Maleinyl oder Phenyl, aufweisen kann;

10 Pyr für Pyrazol-1,4-diyl steht, das mit dem Stickstoffatom an die Gruppe A gebunden ist und gegebenenfalls einen oder 2 Substituenten aufweist, die ausgewählt sind unter Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

15 Tr<sup>1</sup>, Tr<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen 1,3,5-Triazin-2,4-diyl-Rest stehen, der gegebenenfalls noch ein Halogenatom, eine Methylgruppe oder eine Methoxygruppe als Substituenten aufweist.

20 Hier und im Folgenden steht C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl (sowie die Alkylteile in C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminosulfonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminocarbonyl und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonylamino) für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest wie Methyl, Ethyl, N-Propyl, Isopropyl, n-Butyl und dergleichen.

30 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl steht für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, das eine OH-Gruppe trägt wie 2-Hydroxyethyl. Dementsprechend steht C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylamino für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, das im Alkylrest eine OH-Gruppe trägt wie 2-Hydroxyethylamino.

35 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkyl steht für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, das eine Carboxylgruppe (COOH-Gruppe) trägt wie Carboxymethyl (CH<sub>2</sub>COOH) und 2-Carboxyethyl (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH). Dementsprechend steht C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkylamino für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, das im Alkylteil eine Carboxylgruppe (COOH-Gruppe) trägt wie Carboxymethylamino (NH-CH<sub>2</sub>COOH) und 2-Carboxyethylamino (NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH).

40 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl weist in der Regel 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, insbesondere 1 oder 2 Stickstoffatome und gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglieder auf und kann gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein. Beispiele für gesättigtes Heterocyclyl sind

Morpholinyl, Piperidinyl, Piperazinyl und Pyrrolidinyl. Beispiele für aromatisches Heterocyclyl sind Pyridinyl, Pyrazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl etc.

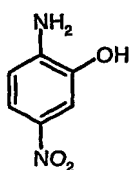
- 5 Die Farbstoffe der Formeln I bis XV können sowohl in freier Form, in Form ihrer Salze und - sofern zwei durch eine Diazogruppe  $-N=N-$  verbundene Reste jeweils einen in ortho-Position zur Diazogruppe angeordneten Rest OH, COOH oder  $NH_2$  aufweisen - als Metallkomplexe eingesetzt werden.

- 10 In den Farbstoffen der Formeln I bis XIII und XV sind die Reste  $DK^1$  und  $DK^2$  von aromatischen Monoaminen  $DK^1-NH_2$  bzw.  $DK^2-NH_2$  abgeleitet, die im Folgenden auch als Diazoniumkomponenten bezeichnet werden. Bei den Monoaminen  $DK^1-NH_2$  bzw.  $DK^2-NH_2$  handelt es sich in der Regel um gegebenenfalls substituiertes Anilin, gegebenenfalls substituiertes  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylamin oder um gegebenenfalls substituierte Amino-  
15 chinoline. Dementsprechend stehen in der Regel die Reste  $DK^1$  und  $DK^2$  unabhängig voneinander für von Benzol, Naphthalin oder Chinolin abgeleitete Reste, worin Naphthalin, Chinolin und Benzol gegebenenfalls einen oder mehrere, z.B. 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen. Beispiele für Substituenten sind die folgenden Reste:  $SO_3H$ ,  
COOH, OH,  $NH_2$ ,  $NO_2$ , Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Hydroxyalkyl, Carboxy- $C_1-C_4$ -alkyl,  
20  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylamino,  $C_1-C_4$ -Dialkylamino,  $C_1-C_4$ -Alkylaminocarbonyl,  $C_1-C_4$ -Dialkylaminocarbonyl,  $C_1-C_4$ -Alkylcarbonylamino, N-( $C_1-C_4$ -Alkylcarbonyl)-N-( $C_1-C_4$ -alkylcarbonyl)amino,  $C_1-C_4$ -Hydroxy- $C_1-C_4$ -alkylamino, Carboxy- $C_1-C_4$ -alkylamino,  
25 Phenylcarbonylamino,  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonyl,  $C_1-C_4$ -Alkylaminosulfonyl,  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonylamino, Phenylsulfonyl, Phenylsulfonylamino, Formamid oder 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 der folgenden Reste:  
OH, Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl, substituiert ist, wobei 5-gliedriges aromatisches Heterocyclyl gegebenenfalls am Stickstoff eine Phenylgruppe oder Naphthylgruppe  
trägt, die gegebenenfalls einen oder zwei der folgenden Reste aufweisen kann: OH,  
30  $SO_3H$ ,  $C_1-C_4$ -Alkyl, und/oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy;

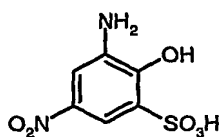
- 30 Als Monoamine  $DK^1-NH_2$  bzw.  $DK^2-NH_2$  kommen weiterhin auch 4-Amino-1-phenylpyrazole in Betracht, worin der Pyrazolring als auch der Phenylring einen oder mehrere, z.B. 1, 2 oder 3 Substituenten der vorgenannten Art oder eine Gruppe  $B-SO_2$  aufweisen, worin B die zuvor genannten Bedeutungen aufweist. In diesen Fällen steht  $DK^1$  bzw.  $DK^2$  insbesondere für Pyrazol-4-yl, das in der 1-Position einen Phenylrest  
35 oder eine Gruppe der Formel A aufweist und gegebenenfalls 1 oder 2 Substituenten trägt, die ausgewählt sind unter Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl, Hydroxy, COOH, Hydroxysulfonyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy.

- 40 Vorzugsweise stehen  $DK^1$  und  $DK^2$  unabhängig voneinander für Reste, die von einem gegebenenfalls substituiertes Anilin, einem gegebenenfalls substituiertes  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylamin abgeleitet sind, oder für eine Gruppe A.

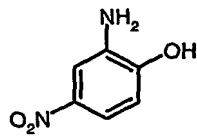
Beispiele für geeignete Monoamine  $Dk^1-NH_2$  bzw.  $Dk^2-NH_2$  sind die im folgenden angegebenen Verbindungen DK1 bis DK39:



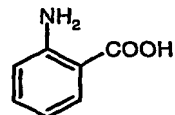
5 DK1



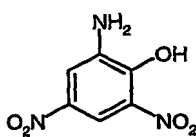
DK2



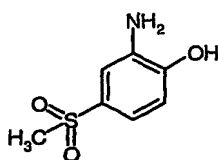
DK3



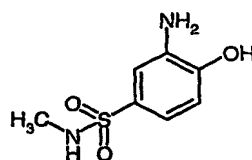
DK4



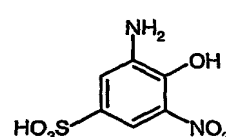
DK5



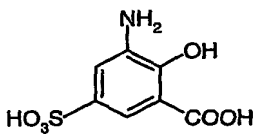
DK6



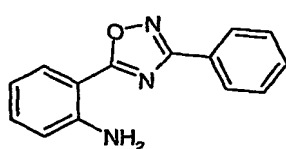
DK7



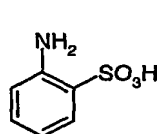
DK8



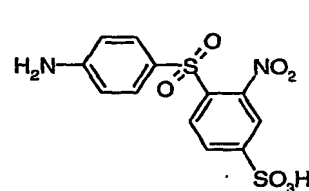
DK9



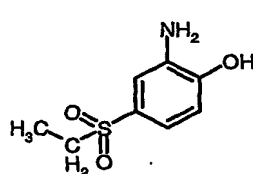
DK10



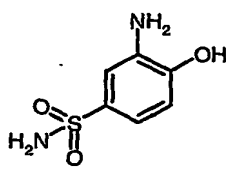
DK11



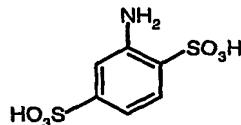
DK12



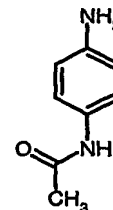
DK13



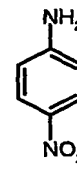
DK14



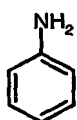
DK15



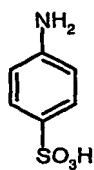
DK16



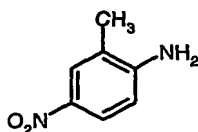
DK17



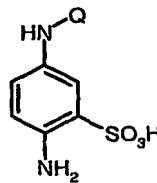
DK18



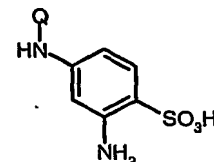
DK19



DK20

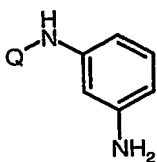


DK21

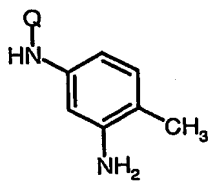


DK22

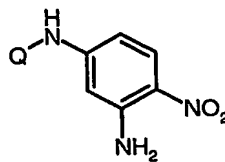
13



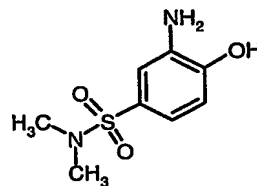
DK23



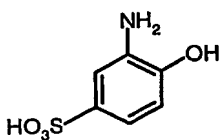
DK24



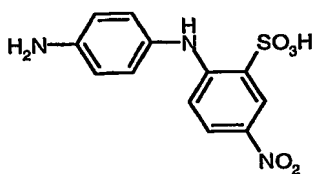
DK25



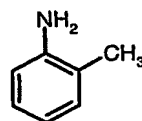
DK26



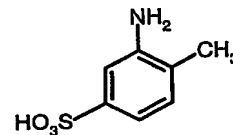
DK27



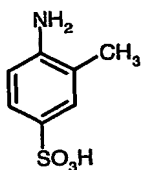
DK28



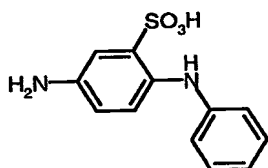
DK29



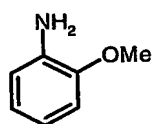
DK30



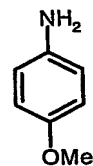
DK31



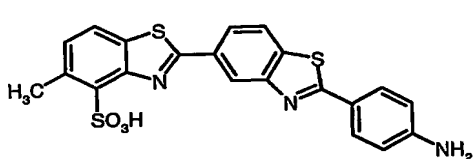
DK32



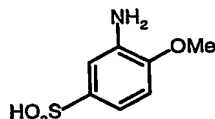
DK33



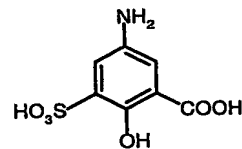
DK34



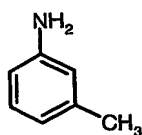
DK35



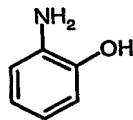
DK36



DK37



DK38



DK39

10

Die Reste Q in den Formeln DK21 bis DK25 bedeuten Wasserstoff C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Phenylcarbonyl.

15

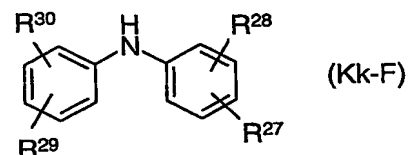
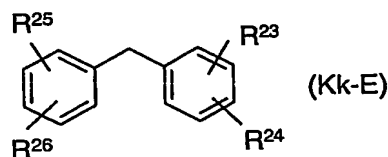
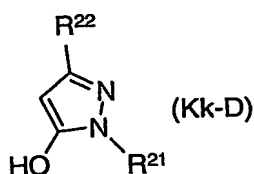
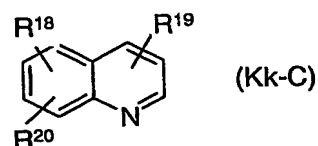
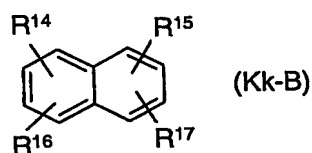
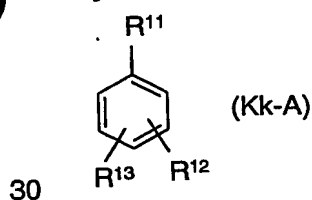
Geeignete Diazokomponenten sind weiterhin die im folgenden angegebenen Naphthylamine DK40 bis 59: 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure (DK40), 4-Amino-3-

## 14

- hydroxy-6-nitronaphthalin-1-sulfonsäure (DK41), 6-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure (Gammasäure, DK42), 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure (Chikago-S-Säure, DK43), 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure (H-Säure DK44), 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure (K-Säure, DK45), 8-Aminonaphthalin-2-sulfonsäure (Clevesäure 7, DK46), 6-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure (D-Säure, DK47), 4-Aminonaphthalin-2,7-sulfonsäure (DK48), 5-Aminonaphthalin-2-sulfonsäure (DK49), 7-Amino-4,8-dihydroxynaphthalin-2-sulfonsäure (DK50), 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure (DK51), 3-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure (DK52), 3-Amino-1,5-disulfonsäure (DK53), 7-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure (DK54), 4-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure (DK55), 5-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure (DK56), 7-Aminonaphthalin-1,3,5-trisulfonsäure (DK57), 4-Amino-3-hydroxy-7-[(4-methylphenyl)sulfonylamino]naphthalin-1-sulfonsäure (DK58) und 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure (I-Säure, DK59),

- 15 Als Reste Kk<sup>1</sup> und Kk<sup>2</sup> kommen grundsätzlich alle ein-, zwei- oder dreiwertigen, als Reste Kk<sup>3</sup> alle einwertigen aromatischen Reste in Betracht, die sich von einem gegebenenfalls substituierten Benzol, Naphthalin, Pyrazol, Diphenylamin, Diphenylmethan oder Diphenylether ableiten, die noch 1, 2 oder 3 freie Positionen aufweisen, auf die sukzessive ein-, zwei- oder dreimal eine Diazoniumverbindung gekuppelt werden kann.
- 20 Die den Resten Kk<sup>1</sup>, Kk<sup>2</sup> und Kk<sup>3</sup> zugrundeliegenden Verbindungen werden im folgenden auch als Kupplungskomponente bezeichnet.

- 25 Geeignet Kupplungskomponenten sind beispielsweise von Benzol abgeleitete Verbindungen der allgemeinen Formel Kk-A, von Naphthalin abgeleitete Verbindungen der Formel Kk-B, von Chinolin abgeleitete Verbindungen der Formel Kk-C, von Pyrazol abgeleitete Verbindungen der Formel Kk-D, von Diphenylmethan abgeleitete Verbindungen der Formel Kk-E und von Diphenylamin abgeleiteten Verbindungen der Formel Kk-F:



## 15

In der Formel Kk-A stehen  $R^{11}$  für  $NH_2$ , OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino, Hydroxy- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino, Carboxy- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonylamino oder Phenylamino,  $R^{12}$  für Wasserstoff,  $NH_2$ , OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Hydroxy- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino, Carboxy- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino und  $R^{13}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $SO_3H$  oder  $COOH$ .

In Formel Kk-B stehen  $R^{14}$  und  $R^{15}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder weisen eine der als  $R^{11}$  genannten Bedeutungen auf, wobei  $R^{15}$  auch für  $SO_3H$  stehen kann.  $R^{16}$  steht für Wasserstoff, OH,  $SO_3H$ ,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonylamino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylaminosulfonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylaminosulfonylamino, Di- $C_1$ - $C_4$ -alkylaminosulfonylamino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-carbonylamino, Phenylsulfonylamino, das am Phenylring einen oder zwei Substituenten, ausgewählt unter  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen aufweisen kann.  $R^{17}$  steht für Wasserstoff, OH oder eine Gruppe  $SO_3H$ .

In Formel Kk-C stehen  $R^{18}$  bis  $R^{20}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, OH oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.

In Formel Kk-D steht  $R^{21}$  für Wasserstoff, Phenyl oder Naphthyl, wobei die 2 letztgenannten Gruppen 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen können, die ausgewählt sind unter Wasserstoff, OH, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $SO_3H$ ,  $NO_2$  und der zuvor definierten Gruppe  $B-SO_2$ . In einer Ausführungsform der Erfindung steht  $R^{21}$  für eine der zuvor definierten Gruppen A und insbesondere für eine der Gruppen A1 bis 12.  $R^{22}$  bedeutet Wasserstoff,  $COOH$  oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.

In Formel Kk-E bedeuten  $R^{23}$  und  $R^{25}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $COOH$ , Hydroxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.  $R^{24}$  und  $R^{26}$  stehen unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,

In Formel Kk-F bedeuten  $R^{27}$  und  $R^{29}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $SO_3H$ ,  $COOH$ , Hydroxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.  $R^{28}$  und  $R^{30}$  stehen unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,

Beispiele für Kupplungskomponenten der Formel Kk-A sind die vorgenannten Anilinverbindungen DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 bis DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, DK39, weiterhin Salicylsäure (Kk1), 3-Aminophenol (Kk2), Resorcin (Kk3), 3-Phenylaminophenol (Kk4), 1,3-Diaminobenzol (Kk5), 3-Acetyl-amino-Anilin (Kk6), 2-Nitro-Anilin (Kk7), 3-(Diethylamino)phenol (Kk8), 3-(Morpholin-1-yl)phenol (Kk9), 3-(Diethylamino)anilin (Kk10), N-Acetyl-3-(diethylamino)anilin (Kk11), N-(3-Hydroxyphenyl)glycin (Kk12), 3-(2-Hydroxyethyl)aminophenol (Kk13), 2,4-Diaminotoluol (Kk14), 2,4-Diaminobenzol-

sulfonsäure (Kk15), 2,4-Diamino-1-nitrobenzol (Kk16), N-(3-Amino-6-methylphenyl)-glycin (Kk17) und 2,4-Diamino-5-methylbenzolsulfonsäure (Kk18).

Beispiele für Kupplungskomponenten der Formel Kk-B sind 2-Naphthol (Kk19), 2-Phenylaminonaphthalin (Kk20), 4-Methyl-1-Naphthol (Kk21), 8-Methoxycarbonylamino-2-naphthol (Kk22), 8-Acetylamino-2-naphthol (Kk23), 8-Methylaminosulfonyl-2-naphthol (Kk24), 8-Dimethylaminosulfonylamino-2-naphthol (Kk25), 6-[(4-Methylphenyl)sulfonyl]amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure (Kk26), 8-Phenylaminonaphthalin-1-sulfonsäure (Kk27), 6-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure (DK42), 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure (DK43), 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure (DK59), 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure (DK44), 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure (DK45), 8-Aminonaphthalin-2-sulfonsäure (DK46), 6-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure (DK47), 4-Aminonaphthalin-2,7-sulfonsäure (DK48), 4-Hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure (Kk28), 3-Hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure (Kk29), 4-(Phenylcarbonyl)amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure (Kk30), 4,6-Dihydroxynaphthalin-2-sulfonsäure (Kk31), 4,5-Dihydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure (Kk32), 4-(Phenylcarbonyl)amino-5-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure (Kk33), 4-Hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure (Kk34), 4,5-Dihydroxynaphthalin-1-sulfonsäure (Kk35), 5-Aminonaphthalin-2-sulfonsäure (DK49), 7-Hydroxynaphthalin-1,3-disulfonsäure (Kk36), 7-Amino-4,8-dihydroxynaphthalin-2-sulfonsäure (DK50), 8-Hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure (Kk37), 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure (DK51), 3-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure (DK52), 3-Amino-1,5-disulfonsäure (DK53), 4,6-Dihydroxy-7-hydroxycarbonylnaphthalin-2-sulfonsäure (Kk38), 7-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure (DK54), 4-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure (DK55), 5-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure (DK56) 7-Aminonaphthalin-1,3,5-trisulfonsäure (DK57) und 4-Acetylamino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure (Kk39).

Beispiele für Kupplungskomponenten Kk-C sind 2,4-Dihydroxychinolin (Kk40) und 8-Hydroxychinolin (Kk41).

Beispiele für Kupplungskomponenten Kk-D sind 3-Methyl-5-hydroxypyrazol (Kk42), 1-Phenyl-3-methyl-5-hydroxypyrazol (Kk43), 1-[4-(2-Hydroxysulfonyloxyethyl)-2-hydroxysulfonylphenyl]-3-methyl-5-hydroxypyrazol (Kk44), 1-[4-(2-Hydroxysulfonyloxyethyl)-2-hydroxysulfonylphenyl]-5-hydroxypyrazol-3-carbonsäure (Kk45), 1-[4-Hydroxysulfonylphenyl]-5-hydroxypyrazol-3-carbonsäure (Kk46) und 1-[6-Hydroxysulfonylnaphthalin-2-yl]-5-hydrox-3-methylpyrazol (Kk47), 1-[4-Hydroxysulfonylphenyl]-3-methyl-5-hydroxypyrazol (Kk48).

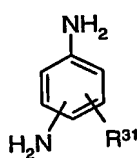
Ein Beispiel für Kupplungskomponenten Kk-E ist 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure (Kk49).

Ein Beispiel für eine Kupplungskomponente Kk-F ist 4,4'-Dihydroxydiphenylamin (Kk50).

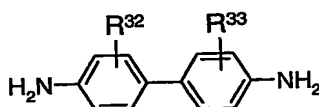
- 5 Geeignete Reste Kk<sup>3</sup> sind insbesondere einwertige von einem gegebenenfalls substituierten Benzol oder Naphthalin abgeleitete Reste, z.B. die von den Kupplungskomponenten Kk-A und Kk-B abgeleiteten einwertige Reste wie die von den Anilinverbindungen DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 bis DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, DK39, DK42 bis DK59 und Kk1 bis Kk48 abgeleiteten Reste.

Bei den Resten Tk<sup>1</sup> und Tk<sup>2</sup> handelt es sich um zweiwertige aromatische Reste, die sich von aromatischen Diaminen der Formeln Tk<sup>1</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bzw. Tk<sup>2</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ableiten. Diese Diamine werden im Folgenden auch als Tetraazokomponente bezeichnet.

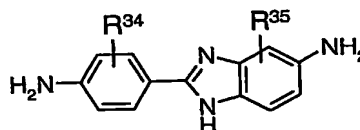
- 15 Geeignete Tetraazokomponente sind beispielsweise von Benzol abgeleitete Verbindungen der allgemeinen Formel Tk-A, von Diphenyl abgeleitete Verbindungen der Formel Tk-B, von Phenylbenzimidazol abgeleitete Verbindungen der Formel Tk-C, von Diphenylmethan abgeleitete Verbindungen der Formel Tk-D, von Diphenylamin abgeleitete Verbindungen der Formel Tk-E, von Phenylsulfonylbenzol abgeleiteten Verbindungen der Formel Tk-F, von Phenylaminosulfonylbenzol abgeleiteten Verbindungen der Formel Tk-G, von Stilben abgeleiteten Verbindungen der Formel Tk-H und von Phenylaminocarbonylbenzol abgeleiteten Verbindungen der Formel Tk-J:



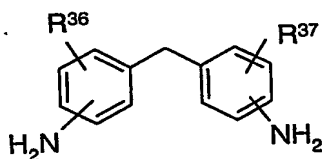
(Tk-A)



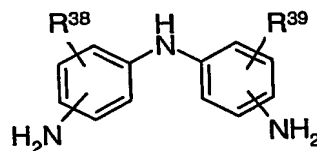
(Tk-B)



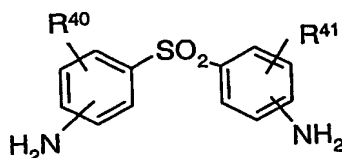
(Tk-C)



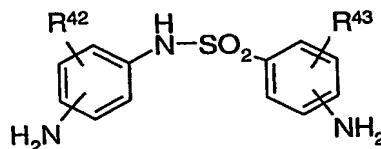
(Tk-D)



(Tk-E)

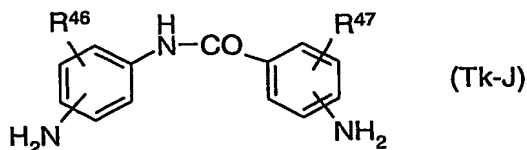
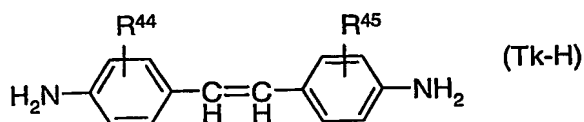


(Tk-F)



(Tk-G)

18



5 In Formel Tk-A steht  $R^{31}$  beispielsweise für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $COOH$  oder  $SO_3H$ . Vorzugsweise sind die beiden  $NH_2$ -Gruppen in para-Position zueinander angeordnet. Beispiele für Verbindungen der Formel Tk-A sind 1,4-Diaminobenzol (Tk1), 1,4-Diamino-2-methoxybenzol (Tk2), 2,5-Diaminobenzoessäure (Tk3) und 2,5-Diaminobenzolsulfonsäure (Tk4).

10 In Formel Tk-B stehen  $R^{32}$  und  $R^{33}$  unabhängig voneinander beispielsweise für Wasserstoff,  $OH$ ,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $COOH$  oder  $SO_3H$ . Vorzugsweise sind die beiden  $NH_2$ -Gruppen in der 4- und der 4'-Position angeordnet. Beispiele für Verbindungen der Formel Tk-B sind 4,4'-Diaminobiphenyl (Tk5), 4,4'-Diamino-3,3'-dimethylbiphenyl (Tk6), 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxybiphenyl (Tk7), 4,4'-Diamino-3,3'-dihydroxybiphenyl (Tk8), 4,4'-Diamino-3-hydroxysulfonylbiphenyl (Tk9), 4,4'-Diamino-3,3'-bis(hydroxysulfonyl)biphenyl (Tk10) und 4,4'-Diamino-3,3'-dicarboxybiphenyl (Tk11).

20 In Formel Tk-C stehen  $R^{34}$  und  $R^{35}$  unabhängig voneinander beispielsweise für Wasserstoff,  $OH$ ,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy. Ein Beispiel für eine Verbindung der Formel Tk-C ist 6-Amino-2-[4-aminophenyl]benzimidazol (Tk12).

25 In Formel Tk-D stehen  $R^{36}$  und  $R^{37}$  unabhängig voneinander beispielsweise für Wasserstoff,  $OH$ ,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $COOH$  oder  $SO_3H$ . Vorzugsweise sind die beiden  $NH_2$ -Gruppen in der 4- und der 4'-Position angeordnet. Beispiele für Verbindungen Tk-D sind Bis(4-aminophenyl)methan (Tk13), Bis(4-amino-3-carboxyphenyl)methan (Tk14) und Bis(4-amino-3-methylphenyl)methan (Tk15).

30 In Formel Tk-E stehen  $R^{38}$  und  $R^{39}$  unabhängig voneinander beispielsweise für Wasserstoff,  $OH$ ,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $COOH$  oder  $SO_3H$ . Vorzugsweise sind die beiden  $NH_2$ -Gruppen in der 4- und der 4'-Position angeordnet. Ein Beispiel für eine Verbindung Tk-E ist (4-Aminophenyl)(4'-amino-2'-hydroxysulfonylphenyl)amin oder 4,4'-diaminodiphenylamine-2-sulfonsäure (Tk16).

35 In Formel Tk-F stehen  $R^{40}$  und  $R^{41}$  unabhängig voneinander beispielsweise für Wasserstoff,  $OH$ ,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $COOH$  oder  $SO_3H$ . Vorzugsweise sind die beiden  $NH_2$ -Gruppen in der 4- und der 4'-Position angeordnet. Ein Beispiel für eine Verbindung Tk-F ist Bis-(4-aminophenyl)sulfon (Tk17).

## 19

In Formel Tk-G stehen  $R^{42}$  und  $R^{43}$  unabhängig voneinander beispielsweise für Wasserstoff, OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, COOH oder  $SO_3H$ . Vorzugsweise sind die beiden  $NH_2$ -Gruppen in der 4- und der 4'-Position angeordnet. Ein Beispiel für eine Verbindung Tk-G ist N-(4'-Aminophenyl)-4-aminobenzolsulfonamid (Tk18).

5

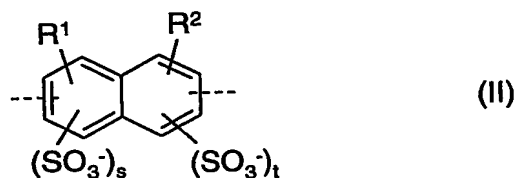
In Formel Tk-H stehen  $R^{44}$  und  $R^{45}$  unabhängig voneinander beispielsweise für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, COOH oder  $SO_3H$ . Vorzugsweise sind die beiden  $NH_2$ -Gruppen in der 4- und der 4'-Position angeordnet. Ein Beispiel für eine Verbindung Tk-H ist 1,2-Bis-(4-amino-2-hydroxysulfonylphenyl)ethen (Flavonsäure, Tk19).

10

In Formel Tk-J stehen  $R^{46}$  und  $R^{47}$  unabhängig voneinander beispielsweise für Wasserstoff, OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, COOH oder  $SO_3H$ . Vorzugsweise sind die beiden  $NH_2$ -Gruppen in der 4- und der 4'-Position angeordnet. Ein Beispiel für eine Verbindung Tk-J ist N-(4'-Aminophenyl)-4-aminobenzoessäureamid (Tk20).

5

Bevorzugte Reste Napht<sup>1</sup> und Napht<sup>2</sup> gehorchen der allgemeinen Formel II:



20

worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, OH,  $NH_2$  oder  $NHC(O)R^3$  bedeuten, worin  $R^3$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Maleinyl oder Phenyl steht, und wenigstens einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  von Wasserstoff verschieden ist, --- die Bindungen zu den Azogruppen darstellen, s und t für 0 oder 1 stehen. Vorzugsweise hat die Summe  $s + t$  den Wert 1 oder 2.

25

Beispiele für geeignete Reste Napht<sup>1</sup> bzw. Napht<sup>2</sup> umfassen die nachfolgend aufgeführten Reste II-1 bis II-14:

2-Hydroxysulfonyl-4-hydroxynaphthalin-3,6-diyl (II-1),

6-Amino-2-hydroxysulfonyl-4-hydroxynaphthalin-3,5-diyl (II-2),

30

1-Hydroxysulfonyl-5-hydroxynaphthalin-4,6-diyl (II-3),

4-Amino-1-hydroxysulfonyl-5-hydroxynaphthalin-3,6-diyl (II-4),

2-Hydroxysulfonyl-4-hydroxynaphthalin-3,7-diyl (II-5),

7-Amino-2-hydroxysulfonyl-4-hydroxynaphthalin-3,8-diyl (II-6),

5-Hydroxy-2,7-bishydroxysulfonylnaphthalin-4,6-diyl (II-7),

35

4-Amino-5-hydroxy-2,7-bishydroxysulfonylnaphthalin-3,6-diyl (II-8),

5-Hydroxy-1,7-bishydroxysulfonylnaphthalin-4,6-diyl (II-9),

4-Amino-5-hydroxy-1,7-bishydroxysulfonylnaphthalin-3,6-diyl (II-10),

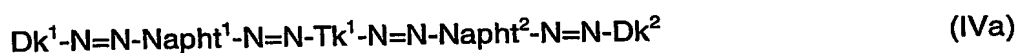
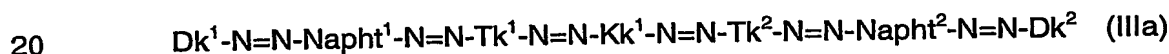
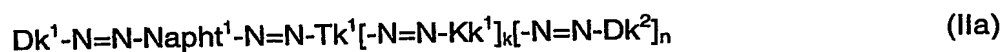
2-Hydroxysulfonylnaphthalin-5,8-diyl (II-11),

## 20

- 2-Amino-5-hydroxy-1,7-bishydroxysulfonylnaphthalin-3,6-diyl (II-12),  
 5-Hydroxy-2,7-bishydroxysulfonylnaphthalin-3,6-diyl (II-13),  
 3-Amino-5-hydroxy-2,7-bishydroxysulfonylnaphthalin-4,6-diyl (II-14),  
 2-Hydroxysulfonylnaphthalin-5,8-diyl (II-15) und  
 5 1-Hydroxysulfonylnaphthalin-5,8-diyl (II-16).

- Bei den Resten L, M, P und R handelt es sich um zweiwertige, von Benzol oder Naphthalin abgeleitete Reste, z.B. von den Kupplungskomponenten der Formeln Kk-A und Kk-B abgeleitete Reste sowie von den vorgenannten Diazokomponenten abgeleitete  
 10 Reste, die noch eine freie Position aufweisen, auf die eine Diazoniumverbindung gekuppelt werden kann. Beispiele hierfür sind die Anilinverbindungen DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 bis DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38 und DK39 sowie die Naphthylamine DK42 bis DK59.

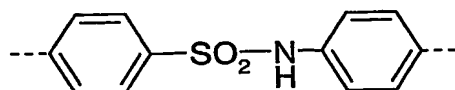
- 5 Unter den vorgenannten Verbindungen der Formeln I bis XV sind die Farbstoffe der allgemeinen Formeln IIa, IIIa und IVa besonders bevorzugt:



- 25 In den Formeln IIa, IIIa und IVa haben  $\text{Dk}^1$ ,  $\text{Dk}^2$ ,  $\text{Napht}^1$ ,  $\text{Napht}^2$ ,  $\text{Kk}^1$ ,  $\text{Tk}^1$ ,  $\text{Tk}^2$  und  $\text{Kk}^1$  die zuvor genannten Bedeutungen, wobei einer oder beide Reste  $\text{Dk}^1$  und  $\text{Dk}^2$  für einen Rest der Formel A, wie zuvor definiert, stehen und insbesondere eine der Reste A1 bis A12 bedeuten. Die Zahlen n und k stehen für 0 oder 1, wobei  $n+k = 1$  oder 2 ist. Derartige Verbindungen sind neu, wenn  $\text{Tk}^1$  in Formel IIa nicht für einen von Diphenylamin abgeleiteten Rest steht, wenn  $k = 0$  ist. Derartige Verbindungen sind daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.
- 30

Unter den erfindungsgemäßen Farbstoffen der allgemeinen Formeln IIa, IIIa und IVa sind solche Farbstoffe besonders bevorzugt, worin wenigstens eine der Gruppen  $\text{Tk}^1$  und/oder  $\text{Tk}^2$  für einen Rest der Formel

35



steht, worin ---- die Bindungen zu den Azogruppen darstellen.

## 21

Unter den Verbindungen der allgemeinen Formeln IIa, IIIa und IVa sind solche Farbstoffe besonders bevorzugt, worin Napht<sup>1</sup> und/oder Napht<sup>2</sup> für einen bivalenten Rest der oben definierten allgemeinen Formel II stehen und insbesondere die dort aufgeführten konkreten Bedeutungen besitzen.

5

Unter den Verbindungen der allgemeinen Formeln IIa, IIIa und IVa sind solche Farbstoffe besonders bevorzugt, worin einer oder beide der Reste Dk<sup>1</sup> und Dk<sup>2</sup> für einen der zuvor definierten Reste A1 bis A12 stehen.

10

Die Herstellung der erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Diazofarbstoffe der allgemeinen Formeln I bis XV und ihrer Metallkomplexe erfolgt in an sich bekannter Weise durch eine mehrstufige Diazotierung/Kupplungs-Sequenz, wobei der Farbstoff durch sukzessives Diazotieren/Kuppeln aufgebaut werden, d.h. die Verknüpfung der einzelnen Bausteine Diazogruppen oder NH-Gruppen erfolgt sukzessive, oder durch eine konvergente Synthese, d.h. Molekülgruppen des Farbstoffs, die bereits Diazogruppen oder NH-Gruppen aufweisen, werden generiert und anschließend über eine weitere Diazotierung/Kupplung mit einem weiteren Molekülteil des Farbstoffs, das ebenfalls bereits eine oder mehrere Diazogruppen aufweist, verknüpft, gegebenenfalls

5

vermittels einer Kupplungs- oder Tetraazokomponente.

20

Beim sukzessiven Diazotieren/Kuppeln wird beispielsweise zunächst die Diazoniumkomponenten Dk<sup>1</sup> bzw. Dk<sup>2</sup> diazotiert und auf eine Gruppe Napht<sup>1</sup>, bzw. Napht<sup>2</sup>, Kk<sup>1</sup> oder Kk<sup>2</sup> oder auf eine Gruppe P oder R gekuppelt, anschließend wird das Reaktionsprodukt erneut diazotiert, und auf einen weiteren Kupplungspartner gekuppelt und dieser Vorgang gegebenenfalls wiederholt, bis der Farbstoff aufgebaut ist. Alternativ kann bei der sukzessiven Synthese auch das Reaktionsprodukt der ersten Kupplung mit einer oder mehreren Diazoniumverbindungen nacheinander umgesetzt werden.

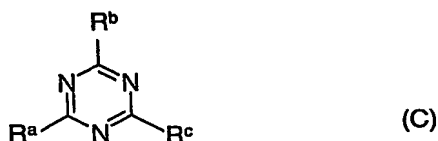
25

30

Beim sukzessiven Kuppeln kann man auch zunächst eine Tetrazokomponente Tk<sup>1</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bzw. Tk<sup>2</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in das entsprechende Tetrazoniumsalz überführen und nacheinander mit Kupplungspartnern Kk<sup>1</sup>, P, Napht<sup>1</sup>, Napht<sup>2</sup> etc. umsetzen und anschließend weitere Diazotierungs/Kupplungsreaktionen durchführen.

35

Sofern die Farbstoffe einen Triazin-Rest Tr<sup>1</sup> und/oder Tr<sup>2</sup> aufweisen, umfasst die Herstellung der Farbstoffe auch die Umsetzung einer Triazinverbindung der Formel C



## 22

worin  $R^a$  und  $R^c$  für Halogen, insbesondere für Chlor und  $R^b$  für Halogen, Methyl oder Methoxy steht, mit zwei Aminokomponenten. Die Aminokomponenten sind z.B. die als Diazokomponenten genannten Monoaminverbindungen  $Dk^1-NH_2$  bzw.  $Dk^2-NH_2$ , die als Tetrazokomponente genannten Diaminverbindungen  $Tk^1(NH_2)_2$  bzw.  $Tk^2(NH_2)_2$  sowie

5 Molekülteile des Farbstoffs, die eine primäre Aminogruppe aufweisen.

Derartige Verfahren sind aus dem Stand der Technik für anionische Azofarbstoffe bekannt und können analog auf die Herstellung der Farbstoffe I bis XV übertragen werden.

10

Die Diazotierung und die Kupplung der dabei erhaltenen Diazonium- bzw. der Tetrazoniumverbindung erfolgt üblicherweise in einem wässrigen Reaktionsmedium unter pH Kontrolle in an sich bekannter Weise.

5

Sofern die umgesetzten Molekülbauteile bereits eine Gruppe A aufweisen, die einen Rest B der Formel  $CH_2CH_2-Q$  trägt, dann wird der pH-Wert der Reaktionsmischung vorzugsweise einen Wert von pH 8 nicht übersteigen, da anderenfalls eine Abspaltung der Gruppe Q unter Ausbildung einer Vinylgruppe erfolgt.

20

Bei Kupplungen Diazonium-Komponente oder einer Tetrazonium-Komponente auf eine Naphthalin-Verbindung der Formeln II bzw. Kk-B, die sowohl eine OH-Gruppe als auch eine Aminogruppe trägt und wenigstens zwei mögliche Kupplungsstellen aufweist, ist zu berücksichtigen, dass pH-Werten von höchstens 3 die erste Kupplung regioselektiv in ortho-Position zur Aminogruppe erfolgt, wohingegen bei pH-Werten von  $pH \geq 6$ , vorzugsweise  $pH \geq 8$  eine regioselektive Kupplung in der ortho-Position der OH-Gruppe erfolgt.

25

Die Umsetzung eines Amins mit einer Triazinverbindung C erfolgt üblicherweise bei sauren pH-Werten, vorzugsweise unter pH7 und insbesondere im Bereich von pH 1 bis pH 4.

30

Die für die Diazotierung/Kupplung bzw. die Umsetzung mit Triazinen erforderlichen Reaktionstemperaturen liegen in der Regel im Bereich von  $0^\circ C$  bis  $50^\circ C$  und insbesondere im Bereich von 0 bis  $30^\circ C$ . Die erforderlichen Reaktionszeiten liegen üblicherweise im Bereich von 5 min bis 2 h und insbesondere im Bereich von 20 min. bis 1 h.

35

Die Umsetzungen erfolgen üblicherweise stöchiometrisch, d.h. die Reaktionspartner werden in der gewünschten Stöchiometrie miteinander umgesetzt. Die einzelnen Reaktanden können jedoch sowohl im Überschuss als auch im Unterschuss, bezogen auf die gewünschte Stöchiometrie eingesetzt werden. Die Abweichung von der gewünsch-

40

## 23

- ten Stöchiometrie wird in der Regel nicht mehr als 20 mol-% und insbesondere nicht mehr als 10 mol-% betragen. Mit anderen Worten, bei der Umsetzung einer Diazoniumkomponente mit einem Kupplungspartner wird das Molverhältnis der beiden Komponenten im Bereich von 1:1,2 bis 1,2:1 und insbesondere im Bereich von 1,1:1 bis 1:1,1 liegen. Bei der Umsetzung einer Tetrazoniumverbindung mit 2 Moläquivalenten eines Kupplungspartners wird man diesen dementsprechend in einer Menge von 1,6 bis 2,4 mol und insbesondere in einer Menge von 1,8 bis 2,2 mol pro mol Tetrazoniumverbindung einsetzen.
- 10 Im Anschluss an die Diazotierungs/Kupplungssequenz kann man zur Herstellung der Übergangsmetallkomplexe das gewünschte Übergangsmetallsalz in Form eines geeigneten, vorzugsweise wasserlöslichen Salzes in der stöchiometrisch gewünschten Menge geben und gegebenenfalls auf die zur Komplexierung erforderliche Temperatur, z.B. auf Temperaturen im Bereich von 40 bis 100°C erwärmen.
- 15 Die Gewinnung des Farbstoffs aus der wässrigen Reaktionsmischung erfolgt in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Eindampfen, insbesondere durch Sprühtrocknung der wässrigen Reaktionsmischung, durch Aussalzen des Farbstoffs und Trocknen des Pressguts. Zur Herstellung einer Flüssigmarke bzw. einer Flüssigformulierung der Farbstoffs kann der Farbstoffpresskuchen, bzw. das beim Eindampfen oder Sprühtrocknen erhaltene Farbstoffpulver aufgelöst werden. Es ist auch möglich, direkt aus der Reaktionslösung eine Flüssigformulierung des Farbstoffs herzustellen. oder durch Ultrafiltration und Sprühtrocknung. Gegebenenfalls ist es dann für eine ausreichend hohe Farbstoffkonzentration und für die Stabilität der Flüssigeinstellung erforderlich, eine Dia- und/oder Ultrafiltrationsproezß durchzuführen, um die bei der Herstellung anfallenden anorganischen Salze abzureichern und die Lösung aufzukonzentrieren.
- 25
- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst einen Färbeschritt bei einem pH-Wert von wenigstens 7,5. Hierzu wird das zu färbende Leder in einer wässriger Flotte, die einen pH-Wert von wenigstens 7,5 und vorzugsweise von wenigstens 8,0 aufweist und die wenigstens einen Farbstoff F der oben bezeichneten Art enthält, behandelt. Üblicherweise wird der pH der Flotte einen Wert von pH 11 und vorzugsweise pH 10,5 nicht überschreiten. Insbesondere liegt der pH-Wert der Flotte im Bereich von 8,5 bis 10. Durch den alkalischen pH-Wert wird eine Fixierung des Farbstoffs auf dem Leder erreicht, da unter diesen Bedingungen die Gruppe A mit den Aminogruppen des Leders unter Ausbildung einer kovalenten Bindung reagiert.
- 35
- 40 Um den für die Fixierung alkalischen pH-Wert zu erhalten, können beliebige Alkalien und Puffersysteme eingesetzt werden. Beispielhaft zu nennen sind Alkalimetallcarbonate und -hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat, weiterhin Alkalimetallhydroxide wie Natronlauge, Natriummetasil-

## 24

kat, Pyrophosphate wie Natrium- oder Kaliumpyrophosphat, Trikaliumphosphat, Trinatriumphosphat, Borax/Natronlauge-Puffer und Phosphat-Puffer.

Die zur Fixierung des Farbstoffs erforderlichen Temperaturen betragen vorteilhafterweise nicht mehr als 60°C, insbesondere nicht mehr als 50°C, und besonders bevorzugt nicht mehr als 40°C, so dass ein schonendes Färben des Leders möglich ist. In der Regel wird man die Färbung bei Temperaturen von wenigstens 10°C, vorzugsweise wenigstens 20°C, insbesondere wenigstens 30°C durchführen um eine hinreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen und somit den Färbevorgang zu beschleunigen. Grundsätzlich sind jedoch auch niedrigere Temperaturen möglich. Für organisch gegerbte Leder ist der bevorzugte Temperaturbereich 15 bis 50°C und besonders 30 bis 40°C. Für mit Metalloxiden gegerbte Leder ist ein Temperaturbereich von 15 bis 60°C und besonders 30 bis 50°C bevorzugt.

Für eine ausreichende Fixierung sind in der Regel abhängig vom pH-Wert und der Temperatur Behandlungsdauern von 0,5 h bis 4 h erforderlich. Die erforderlichen Behandlungsdauern kann der Fachmann anhand einfacher Routineexperimente für den jeweils eingesetzten Farbstoff ermitteln. Insbesondere bei stark alkalischen pH-Werten im Bereich von 9,5 bis 11, insbesondere bei 9,5 bis 10,5 beträgt die Färbedauer vorzugsweise nicht mehr als 2 h, z.B. 0,5 bis 2 h.

Bei der Färbung können auch Salze, beispielsweise Glaubersalz zugesetzt werden. Ein messbarer Einfluss auf das Färbeergebnis wird hierdurch nicht erzielt.

Neben den erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Farbstoffen F kann die Flotte auch konventionelle Säure- oder Direktfarbstoffe enthalten. Ihr Anteil wird jedoch vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Farbstoffen in der Flotte betragen.

Üblicherweise wird der Farbstoff je nach gewünschter Farbtiefe in einer Menge von wenigstens 0,2 Gew.-%, häufig wenigstens 0,5 Gew.-% und insbesondere 1 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht des eingesetzten Leders bzw. Halbfertigprodukts, eingesetzt. In der Regel wird man den Farbstoff in einer Menge bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht einsetzen, wobei auch größere Farbstoffmengen eingesetzt werden können. Zur Erreichung mittlerer bis hoher Farbtiefen wird man den Farbstoff F in Abhängigkeit seines molaren Extinktionskoeffizienten und seines Molekulargewichts in der Regel in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, häufig 4 bis 20 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 6 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders bzw. Halbfertigprodukts, einsetzen.

40

## 25

Die wässrige Flotte kann übliche anionische Färbehilfsmittel, nichtionische oberflächenaktive Substanzen sowie für die Nachgerbung üblicherweise eingesetzte Gerbstoffe, z.B. polymere Nachgerbstoffe, pflanzliche Gerbstoffe (Vegetabilgerbstoffe) und Fettungsmittel (Fettlicker) enthalten.

5

Die Färbung kann sowohl einstufig als auch in 2 Stufen durchgeführt werden. Bei einer zweistufigen Färbung wird man zunächst in einer ersten Stufe das Leder mit der farbstoffhaltigen Flotte bei pH-Werten unterhalb 7, z.B. pH 3 bis 6,5 und vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von 4 bis 6,5 behandeln. Dieser Schritt dient zur gleichmäßigen Verteilung des Farbstoffs im Lederquerschnitt. Anschließend wird man in der zweiten Stufe bei pH-Werten von wenigstens 8, z.B. 8 bis 11, insbesondere 8,5 bis 10,5 und speziell 8,5 bis 10 den Farbstoff in der oben beschriebenen Weise fixieren. Es ist auch möglich die Färbung in einem Einstufenverfahren durchzuführen ohne eine Verteilungsstufe der Fixierstufe vorzuschalten.

10

Gegebenenfalls wird man im Anschluss an die Färbung einen Waschprozess durchführen, um nicht chemischen gebundenen Farbstoff sowie im Farbstoff enthaltene Verunreinigungen, beispielsweise Farbstoffe, die keine Gruppe A enthalten, zu entfernen. Dieser Waschprozess ist jedoch nicht zwingend erforderlich, da in vielen Fällen bereits eine quantitative oder nahezu quantitative Fixierung des Farbstoffs vorliegt. Sofern man einen Waschprozess nachschaltet, wird man nach dem Färben das Leder 1 oder mehrere Male, z.B. 1 bis 6 mal und insbesondere 1 bis 4 mal mit Wasser waschen. Die Menge an Wasser wird in der Regel nicht mehr als 300 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht des Halbfertigprodukts, z.B. 100 bis 300 Gew.-% betragen. Die Waschdauer des einzelnen Waschschriffs wird üblicherweise 5 bis 60 min. und insbesondere 10 bis 30 min. betragen.

20

25

30

35

Die Lederfärbung inklusive Nachgerbung, Fettung und Nachbehandlung erfolgt im übrigen in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Färben im Walkfass oder in der Haspel. Derartige Verfahren sind ausführlich im Stand der Technik beschrieben, z.B. in: "Bibliothek des Leders", Band 3 (Gerbmittel, Gerbung und Nachgerbung) [1985], Band 4 (Entfetten, Fetten und Hydrophobieren bei der Lederherstellung) [1987] & Band 5 (Das Färben von Leder) [1987] Umschau Verlag; "Leather Technicians Handbook", 1983, von J. H. Sharphouse, publiziert von Leather Producers Association; und "Fundamentals of Leather Manufacturing", 1993, von E. Heidenmann, publiziert von Eduard Roether KG.

40

Die Färbung wird üblicherweise nach der Vorgerbung, d.h. vor, während oder nach der Nachgerbung durchgeführt. Die Färbung kann sowohl im gleichen Bad wie die Nachgerbung als auch in einem separaten Bad erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Färbung

vor der Nachgerbung. Vorzugsweise erfolgt nach der Färbung und vor der Nachgerbung und Fettung einer oder mehrere der oben beschriebenen Waschschr

5 Dem Färbe- und Nachgerbvorgang schließt sich in der Regel ein Fettungsvorgang an, um die gewünschten haptischen Eigenschaften des Leders einzustellen. Nachgerbung und Fettung können jedoch auch in einem Prozessschritt durchgeführt werden. Der Verfahrensschritt Fettung kann an beliebiger Stelle des Wetendprozesses durchgeführt werden, bevorzugt ist die Durchführung am Ende des Wetendprozesses.

10 In der Regel wird man sowohl die Fettung als auch die Nachgerbung am Ende des Prozesses durch Absäuern fixieren, d.h. nach Färbung und gegebenenfalls Nachgerbung und Fettung folgt ein abschliessendes Absäuern. Üblicherweise wird man zum Absäuern den pH Wert des wässrigen Behandlungsbads durch Zugabe einer Säure, insbesondere Ameisensäure, auf einen Wert unterhalb 3,7 einstellen.

5 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können grundsätzlich alle Ledertypen, d.h. nicht nachgegerbte Halbfertigprodukte wie Metalloxid-gegerbtes Leder (wet-blue bei Chromoxid-Gerbung und wet-white bei Aluminiumoxid-Gerbung) und organisch, z.B. Aldehyd-gegerbtes Leder (wet-white) bzw. pflanzlich ge

20 gerbte Halbfertigprodukte wie Borke oder Crustleder gefärbt werden.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gefärbte Leder zeichnet sich auch bei sehr hoher Farbtiefe durch ein exzellentes Echtheitsniveau aus. Besonders herausragend sind Wasch- und Reibechtheiten und insbesondere Schweiß- und Migrationsechtheiten, was bei konventionell gefärbten Ledern nicht oder nur in sehr viel geringem Ausmaß erreicht werden kann. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gefärbten Leder zeigen in Migrationsechtheitstests selbst bei hoher Feuchtigkeit und hohen Temperaturen, d.h. oberhalb 50° C, z.B. 60 bis 100°C ist keine oder nahezu keine Anschmutzung des Kontaktmaterials.

30 Qualitative und quantitative Bestimmung über UV/VIS Spektroskopie und HPLC zeigen, dass mit den erfindungsgemäßen Farbstoffen Fixiergrade zwischen 85 und 100% und häufig oberhalb 90 % erreicht werden.

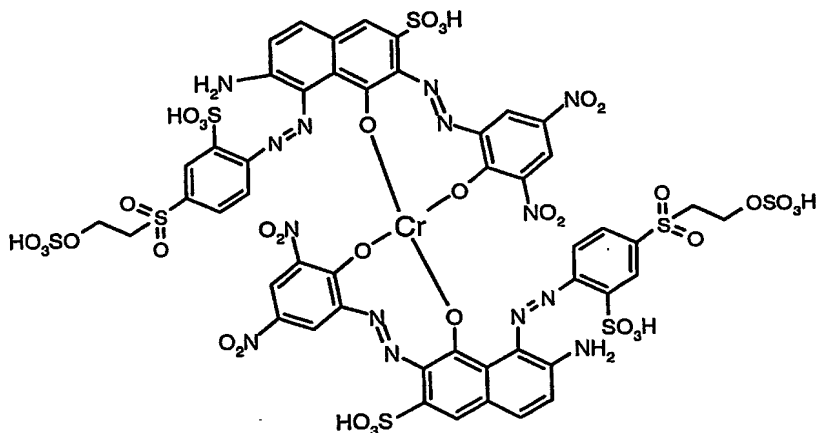
35 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie einzuschränken:

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1a:

40

27



1) 1 mol MSP (3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-6-aminobenzolsulfonsäure) wurde im Eiswasser suspendiert und bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^\circ\text{C}$  mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert. 1 mol Gammasäure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und dann durch Zugabe von 21 gew.-%iger Salzsäure der pH-Wert unter 1 gestellt. Die Gammasäure fällt aus. Zu dieser Suspension wurde die diazotierte MSP eingestürzt. Die Reaktionsmischung wurde bei  $\text{pH} < 1$  eine Stunde nachgerührt bis kein diazotiertes MSP bzw. freie Gammasäure mehr erkennbar war. Danach wurde der pH-Wert durch Zugabe von 15 gew.-%iger Natriumkarbonatlösung auf 3 bis 8 angehoben.

2) 1 mol 4,6-Dinitro-2-aminophenol wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^\circ\text{C}$  diazotiert und anschließend zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,20-0,30 mol Chrom(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgesalzen und abgesaugt.

In zu Beispiel 1a analoger Weise können die Metallkomplexe der Farbstoffen der allgemeinen Formel  $\text{Dk-N=N-Napht-N=N-A}$  erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel II mit  $r = k = 0$ ,  $n=1$ ), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 bis DK41 oder DK58 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest steht, Napht für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 und II-14 steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes  $\text{A-N=N-}$  erfolgt in ortho-Position zur Aminogruppe der Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 und II-14. Beispiele hierfür sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2a:

Die Umsetzung erfolgte nach der in Beispiel 1a beschriebenen Methode mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Chromsalzen folgte.

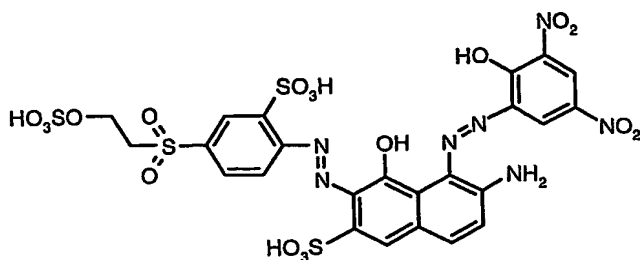
- 5 In zu Beispiel 2a analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $Dk-N=N-Napht-N=N-A$  erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel II mit  $r = k = 0, n=1$ ), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK59 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest steht, Napht für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 und II-14 steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet.
- 10 Die Kupplung des Restes  $A-N=N-$  erfolgt in ortho-Position zur Aminogruppe der Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 und II-14. Beispiele hierfür sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

Beispiel-Nr.	Dk	Napht	A	Metall
1a	DK5	DK42	A1	Cr
1b	DK41	DK42	A1	Cr
1c	DK41	DK44	A1	Cr
1d	DK5	DK44	A1	Cr
1e	DK3	DK44	A1	Cr
1f	DK5	DK43	A7	Cr
2a	DK5	DK42	A1	-
2b	DK5	DK44	A1	-
2c	DK12	DK44	A1	-
2d	A1	DK59	A1	-
2e	A1	DK44	A1	-
2f	A7	DK44	A7	-
2g	A4	DK44	A4	-
2h	A6	DK44	A6	-
2i	A1	DK44	A6	-
2j	A1	DK45	A1	-
2k	A6	DK45	A6	-

Beispiel 3:

29

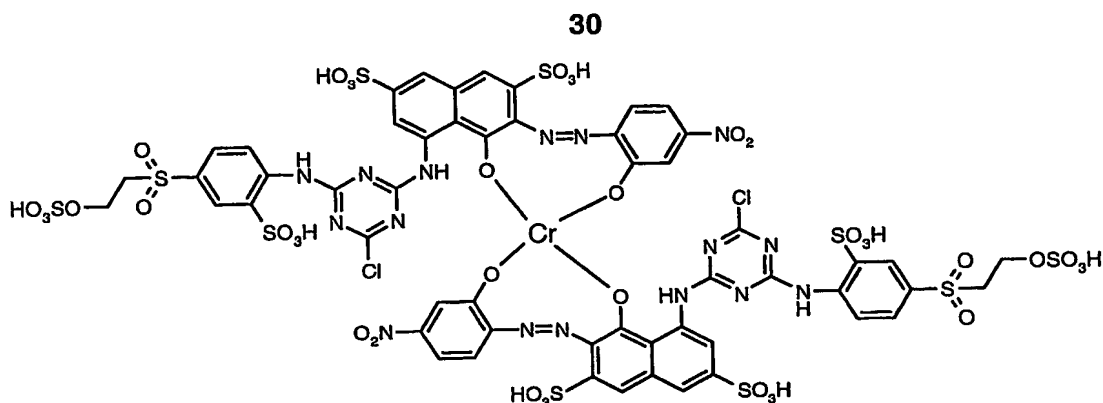


1) 1 mol 4,6-Dinitro-2-aminophenol wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert. 1 mol Gammasäure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und dann durch Zugabe von 21 gew.-%iger Salzsäure der pH-Wert unter 1 gestellt. Die Gammasäure fällt aus. Zu dieser Suspension wurde die diazotierte 4,6-Dinitro-2-aminophenol eingestürzt. Die Reaktionsmischung wurde bei pH<1 eine Stunde nachgerührt bis kein diazotiertes 4,6-Dinitro-2-aminophenol bzw. freie Gammasäure erkennbar war. Danach wurde der pH-Wert durch Zugabe von 15 gew.-%iger Natriumkarbonatlösung auf 3 bis 8 angehoben.

2) 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde NaCl zugegeben und der dadurch ausgefallener Farbstoff abgesaugt.

In zu Beispiel 3 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel Dk-N=N-Napht-N=N-A bzw. ihre Metallkomplexe erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel II mit  $r = k = 0$ ,  $m=1$ ), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK59 abgeleiteten Rest steht, Napht für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 und II-14 steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes A-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Hydroxylgruppe der Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 und II-14.

Beispiel 4a:

Methode A

5 1) 1 mol Trichlor-1,3,5-triazin wurde bei einer Temperatur von 0-5°C im Wasser suspendiert. 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Suspension von Trichlortriazin bei einem pH-Wert von 1-4 zugetropft und 30 min nachgerührt.

10 2) 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Danach wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumkarbonat zwischen 5-8 gestellt und 1 Stunde nachgerührt.

15 3) 1 mol 5-Nitro-2-aminophenol wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,20-0,30 mol Chrom(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgesalzen und abgesaugt.

20 Methode B

1) 1 mol Trichlortriazin wurde bei einer Temperatur von 0-5°C im Wasser suspendiert. 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Suspension von Trichlortriazin bei einem pH-Wert von 1-4 zugetropft und 30 min nachgerührt.

25 2) 1 mol 5-Nitro-2-aminophenol wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten.

30 3) 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Danach wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumkarbonat zwischen 5-8 gestellt und 1 Stunde nachgerührt. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,20-0,30 mol Chrom(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt.

## 31

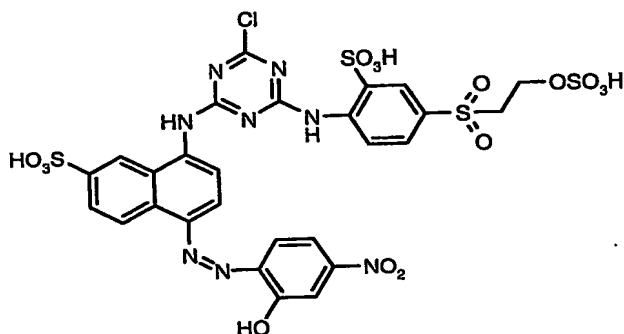
de nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgesalzen und abgesaugt.

- 5 In zu Beispiel 4a analoger Weise können die Metallkomplexe von Farbstoffen der allgemeinen Formel  $\text{Dk-N=N-Napht-NH-Tr-NH-A}$  erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel V mit  $r = p = 0$ ), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, Dk39-Dk41, Dk58 abgeleiteten Rest steht, Napht für einen der bivalenten Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11 und II-13 steht, Tr ein 2-Chlor-1,3,5-triazin-4,6-diyl-Rest ist und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes  $\text{Dk-N=N-}$  erfolgt in ortho-Position zur Hydroxylgruppe der Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11 und II-13.

## Beispiel 5a:

- 5 Die Umsetzung erfolgte nach der in Beispiel 4a beschriebenen Methode mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Chromsalzen folgte.

## Beispiel 5b:

Methode A:

- 20 1) 1 mol 5-Nitro-2-aminophenol wurde bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^\circ\text{C}$  mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und mit einer Lösung von 1 mol Clevesäure-7 in 25 gew.-%iger Natronlauge umgesetzt. Der pH-Wert wurde unter 3 gehalten.
- 25 2) 1 mol Trichlortriazin wurde bei einer Temperatur von  $0-5^\circ\text{C}$  im Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension tropft man die in der Schritt 1) erhaltene Reaktionsmischung bei einem pH-Wert von 1-4 und wird es 30 min nachgerührt.
- 30 3) 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Danach wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumkar-

## 32

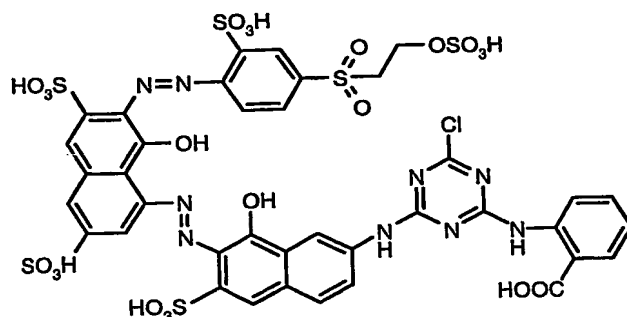
bonat zwischen 5-8 gestellt und 1 Stunde nachgerührt. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

Methode B:

- 5 1) 1 mol Trichlortriazin wurde bei einer Temperatur von 0-5°C im Wasser suspendiert. 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert und zu der Suspension von Trichlortriazin bei einem pH-Wert von 1-4 zugegeben und 30 min nachgerührt.
- 10 2) 1 mol 5-Nitro-2-aminophenol wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und mit einer Lösung von 1 mol Clevesäure-7 in 25 gew.-%iger Natronlauge umgesetzt. Der pH-Wert wurde unter 3 gehalten.
- 5 3) Das in Schritt 2) erhaltenen Produkt wurde zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Danach wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumkarbonat zwischen 5-8 gestellt und 1 Stunde nachgerührt. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

- 20 In zu den Beispielen 5a und 5b analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $Dk^1-N=N-Napht-NH-Tr-NH-Dk^2$  bzw. ihre Metallkomplexe erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel V mit  $r = p = 0$ ), worin  $Dk^1$  und  $Dk^2$  jeweils für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK 59 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $Dk^1$  oder  $Dk^2$  für einen Rest der Formel A steht, Napht für einen der bivalenten Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15
- 25 und II-16 steht, Tr ein 2-Chlor-1,3,5-triazin-4,6-diyl-Rest ist und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes  $Dk^1-N=N-$  erfolgt in ortho-Position zur Hydroxylgruppe der Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11 und II-13.

## Beispiel 6a:

Methode A:

## 33

1) 1 mol Trichlortriazin wurde bei einer Temperatur von 0-5°C im Wasser suspendiert. 1 mol Gammasäure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Suspension von Trichlortriazin bei einem pH-Wert von 1-4 zugetropft und 30 min nachgerührt.

5 2) 1 mol Anthranilsäure wurde im Eiswasser suspendiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Danach wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumkarbonat zwischen 5 und 8 gestellt und 1 Stunde nachgerührt.

10 3) 1 mol H-Säure wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten.

5 4) 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert, bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und zu der in Schritt 3) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

20 Methode B:

1) 1 mol Trichlortriazin wurde bei einer Temperatur von 0-5°C im Wasser suspendiert. 1 mol Gammasäure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Suspension von Trichlor-triazin bei einem pH-Wert von 1 bis 4 zugetropft und 30 min nachgerührt.

25

2) 1 mol Anthranilsäure wurde im Eiswasser suspendiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Danach wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumkarbonat zwischen 5 und 8 gestellt und 1 Stunde nachgerührt.

30

3) 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und mit 1,1-1,5 mol Acetanhydrid acetyliert.

35

4) 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert und bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und zu der in Schritt 3) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von Natriumkarbonat zwischen 4 und 7 gestellt und gehalten. Nach beendeter Kuppelung wurde der pH-Wert durch Zugabe von 21 gew.-%iger Salzsäure unter 1 gestellt und die Reaktionsmischung wurde auf 85-95°C erwärmt. Hierbei wurde die Acetylgruppe abgespalten.

40

## 34

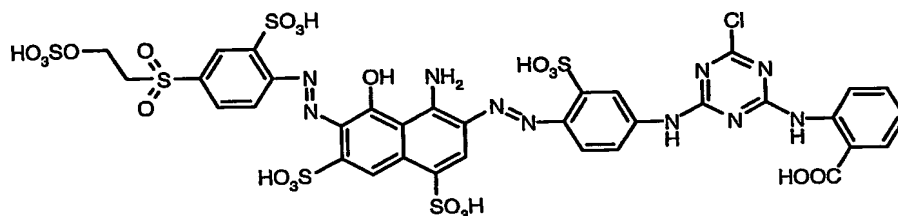
- 5) Das in Schritt 4) erhaltene Produkt wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von Natriumkarbonat zwischen 4 und 7 gestellt und gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde die Reaktionsmischung ultrafiltriert und getrocknet.

- In zu Beispiel 6a analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel A-N=N-P-N=N-Napht<sup>1</sup>-NH-Tr-NH-Dk bzw. ihre Metallkomplexe erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel V mit r = 0, p = 1 und P = Napht<sup>2</sup>), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis Dk59 abgeleiteten Rest steht, P und Napht<sup>1</sup> unabhängig voneinander für einen der bivalenten Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 und II16 oder für einen von den Diazokomponenten DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 bis DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, oder DK39 abgeleiteten Rest stehen, Tr ein 2-Chlor-1,3,5-triazin-4,6-diyl-Rest ist und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Reste A-N=N- und A-N=N-Napht<sup>2</sup>-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Hydroxylgruppe in Napht<sup>2</sup> bzw. Napht<sup>1</sup>. Beispiele hierfür sind in der Nachfolgenden Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2:

Beispiel Nr.	A	P	Napht <sup>1</sup>	Dk	Metall
6a	A1	DK44	DK42	DK4	-
6b	A1	DK39	DK43	DK5	Cr
6c	A1	DK4	DK42	DK17	Cr
6d	A1	DK27	DK59	DK4	Cr
6e	A7	DK44	DK42	DK4	-
6f	A2	DK44	DK42	DK4	-
6g	A4	DK44	DK42	DK4	-
6h	A6	DK27	DK59	DK4	-

Beispiel 7:



## 35

1) 1 mol Trichlortriazin wurde bei einer Temperatur von 0-5°C im Wasser suspendiert und zu dieser Suspension wurde 1 mol Paraminsäure bei einem pH-Wert von 1-4 zugegeben und 30 min nachgerührt.

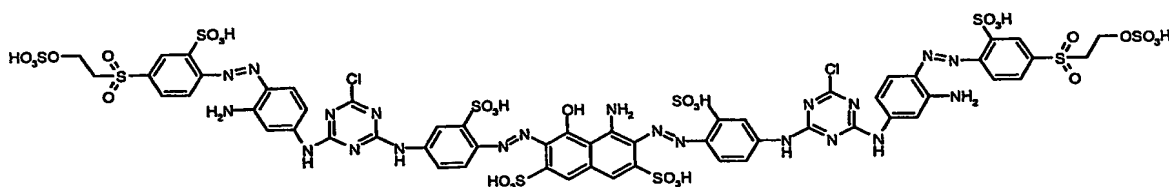
5 2) 1 mol Anthranilsäure wurde im Eiswasser suspendiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Danach wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumkarbonat zwischen 5 und 8 gestellt und 1 Stunde nachgerührt. Der Reaktionsprodukt wurde durch Zugabe von überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert.

10 3) 1 mol K-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde unter 2 gehalten.

5 4) 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert und durch Zugabe von überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. Anschließend wurde die diazotierte MSP zu der in Schritt 3) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

20 In zu Beispiel 7 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-R-NH-Tr-NH-Dk bzw. ihre Metallkomplexe erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel V mit p = 0, r = 1), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK59 abgeleiteten Rest steht, Napht<sup>1</sup> einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 und II-14 steht, R für DK21, worin Q = H, oder für einen von Kk5 und Kk14 bis Kk16 abgeleiteten bivalenten Rest steht, Tr ein 2-Chlor-1,3,5-triazin-4,6-diyl-Rest ist und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Rest A-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Hydroxylgruppe in Napht<sup>1</sup>.

30 Beispiel 8:



35 1) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und mit einer wässrigen Lösung von 1 mol Metamin umgesetzt. Der pH-Wert wurde unter 3 gehalten.

## 36

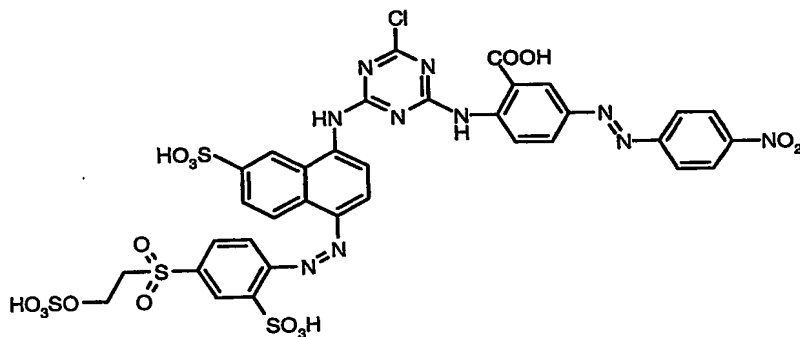
2) 1 mol Trichlortriazin wurde bei einer Temperatur von 0-5°C im Wasser suspendiert und zu dieser Suspension wurde die bei Schritt 1) erhaltene Reaktionsmischung bei einem pH-Wert von 1 bis 4 zugegeben und 30 min gegeben.

5 3) 1 mol Paraminsäure wurde im Eiswasser suspendiert und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Danach wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumkarbonat zwischen 5-8 gestellt und es wurde 1 Stunde nachgerührt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Zugabe von überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert.

10 4) 0,5 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der in Schritt 3) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde für eine Stunde unter 2 gehalten, danach durch Zugabe von Natriumkarbonat zwischen 3-8 gestellt und eine Stunde gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde die Reaktionsmischung ultrafiltriert und getrocknet.

15 In zu Beispiel 8 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $A-N=N-R-NH-Tr-NH-P-N=N-Napht-N=N-P-NH-Tr-NH-R-N=N-A$  bzw. ihre Metallkomplexe erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel X mit  $Dk^1 = Dk^2 = A$ ,  $k=n=1$ ), worin Napht für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 und II-14 steht, P für DK21, worin Q = H, oder für einen von Kk5 und Kk14 bis Kk16 abgeleiteten bivalenten Rest steht, R für einen von DK22 bis DK25 abgeleiteten bivalenten Rest oder für einen bivalenten Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 oder II-16 steht, Tr ein 2-Chlor-1,3,5-triazin-4,6-diyl-Rest ist und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet.

Beispiel 9a:



30

1) 1 mol p-Nitroanilin wurde in 21 gew.-%iger Salzsäure gelöst, danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend zu einer Suspension von 1 mol Anthranilsäure und Eiswasser gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei pH<2 und T<10°C 1 Stunde nachgerührt.

2) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^\circ\text{C}$  diazotiert und mit einer Lösung von 1 mol Clevesäure-7 in 25 gew.-%iger Natronlauge umgesetzt. Der pH-Wert wurde unter 3 gehalten.

3) 1 mol Trichlortriazin wurde bei einer Temperatur von  $0-5^\circ\text{C}$  im Wasser suspendiert und zu dieser Suspension wurde die bei Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung bei einem pH-Wert von 1 bis 4 zugegeben und 30 min nachgerührt.

4) Das in Schritt 2) erhaltene Produkt wurde zu der in Schritt 3) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Danach wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumkarbonat zwischen 5-8 gestellt und es wurde 1 Stunde nachgerührt. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

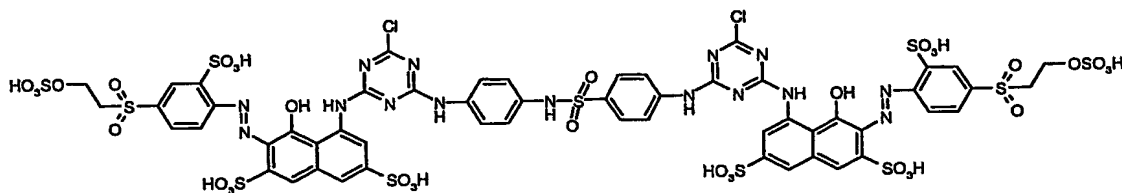
In zu Beispiel 9a analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $\text{Dk}^1\text{-N=N-P-NH-Tr-NH-R-N=N-Dk}^2$  bzw. ihre Metallkomplexe erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel VI), worin  $\text{Dk}^1$  und  $\text{Dk}^2$  jeweils für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK 59 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $\text{Dk}^1$  oder  $\text{Dk}^2$  für einen Rest der Formel A steht, P und R für einen von DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 bis DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, oder DK39 abgeleiteten bivalenten Rest oder für einen bivalenten Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 oder II-16 stehen, Tr ein 2-Chlor-1,3,5-triazin-4,6-diyl-Rest ist und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Rest  $\text{A-N=N-}$  erfolgt in ortho-Position zur Hydroxylgruppe in II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11 und II-13. Beispiele für derartige Farbstoffe sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3:

Beispiel Nr.	$\text{Dk}^1$	P	R	$\text{Dk}^2$	Metall
9a	A1	DK46	DK4	DK17	-
9b	A1	DK42	DK4	DK19	-
9c	DK5	DK42	DK4	A1	Cr
9d	DK4	DK43	DK4	A1	Co
9e	DK40	DK59	DK22	A1	Cr
9f	DK5	DK44	DK22	A1	Cr
9g	A7	DK46	DK4	DK17	-
9h	DK5	DK42	DK4	A4	Cr

## 38

## Beispiel 10:



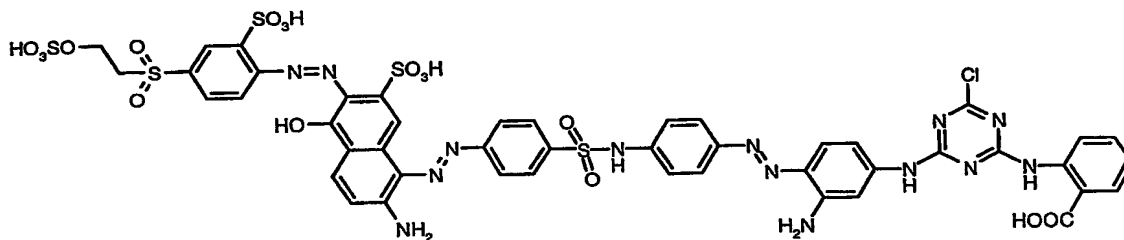
- 5 1) 1 mol Trichlortriazin wurde bei einer Temperatur von 0-5°C im Wasser suspendiert und zu dieser Suspension wurde 1 mol H-Säure die vorher in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst wurde bei einem pH-Wert von 1 bis 4 zugegeben und 30 min nachgerührt.

- 10 2) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

- 15 3) 0,5 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde in Wasser suspendiert und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

- 20 In zu Beispiel 10 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel A-N=N-Napht-NH-Tr-NH-Tk-NH-Tr-NH-Napht-N=N-A bzw. ihre Metallkomplexe erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel IX mit  $DK^1 = DK^2 = A$ ), worin Napht für einen bivalenten Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11 oder II-13 steht, Tr ein 2-Chlor-1,3,5-triazin-4,6-diyl-Rest ist, Tk für einen von einer Tetrazokomponenten Tk1 bis Tk20 abgeleiteten bivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Rest A-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Hydroxylgruppe in Napht.

## Beispiel 11a:



30

- 1) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert. 1 mol I-Säure wurde

in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Lösung des tetrazotierten 4,4-Diaminodiphenylsulfamid getropft. Der pH-Wert wurde hierbei durch Zugabe von Salzsäure unter 3 gehalten.

- 5 2) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

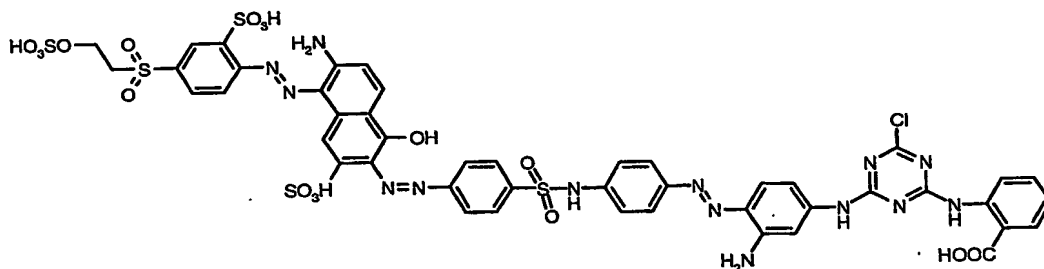
- 10 3) 1 mol Metamin wurde zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben und der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

- 15 4) 1 mol Trichlortriazin wurde bei einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  im Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension wurde 1 mol Anthranilsäure zudosiert und bei einem pH-Wert von 1-4 30 min nachgerührt.

- 20 5) Das in Schritt 4) erhaltene Produkt wurde zu der in Schritt 3) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Danach wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumkarbonat zwischen 5 und 8 gestellt und 1 Stunde nachgerührt. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

Beispiel 11b:

25



- 30 1) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert. 1 mol I-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Reaktionsmischung des diazotierten MSP gegeben. Der pH-Wert wurde unter 2 gehalten.

- 2) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  tetrazotiert und zu der in Schritt

1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten.

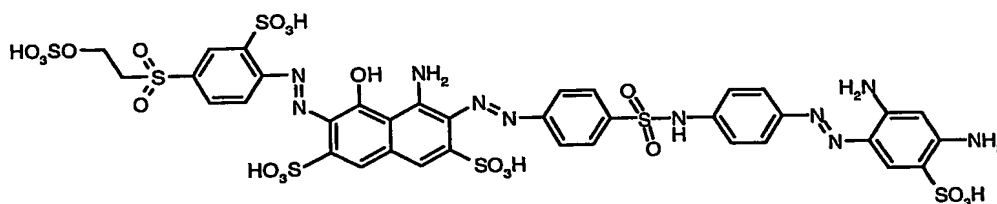
3) 1 mol Metamin wurde zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben  
5 und der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8  
gehalten.

4) 1 mol Trichlortriazin wurde bei einer Temperatur von 0-5°C im Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension wurde 1 mol Anthranilsäure zudosiert und bei einem pH-Wert von 1-4 30 min nachgerührt.

5) Das in Schritt 4) erhaltene Produkt wurde zu der in Schritt 3) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Danach wurde der pH-Wert durch Zugabe von Natriumkarbonat zwischen 5 und 8 gestellt und 1 Stunde nachgerührt. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

In zu den Beispielen 11a und 11b analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel A-N=N-Napht-N=N-Tk-N=N-P-NH-Tr-NH-Dk bzw. ihre Metallkomplexe erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel VII mit  $DK^1 = A$ ), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK59 abgeleiteten Rest steht, Napht für einen von den Diazokomponenten II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11 oder II-13 steht, Tr ein 2-Chlor-1,3,5-triazin-4,6-diyl-Rest ist, Tk für einen von einer Tetrazokomponenten Tk1 bis Tk20 abgeleiteten bivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kuppelung des Rest A-N=N- erfolgt bei der in Beispiel 11a angegebenen Reaktionsführung in ortho-Position zur Hydroxylgruppe in Napht und in ortho-Position zur Aminogruppe in Napht bei der in Beispiel 11b angegebenen Reaktionsführung.

### Beispiel 12a:



### Methode A

35 3.1.1.1. Synthese von 4,4'-Diaminodiphenylsulfamid  
1) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert. 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Lösung des tetrazotierten 4,4-

Diaminodiphenylsulfamid getropft. Der pH-Wert wurde hierbei durch Zugabe von Salzsäure unter 3 gehalten.

5 2) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

10 3) 1 mol Metaminsäure wurde zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben und der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

5 Methode B:

1) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  tetrazotiert. 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Reaktionsmischung des tetrazotierten 4,4-Diaminodiphenylsulfamids getropft. Der pH-Wert wurde unter 3 gehalten.

20 2) 1 mol Metaminsäure wurde zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben und der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

25 3) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

30

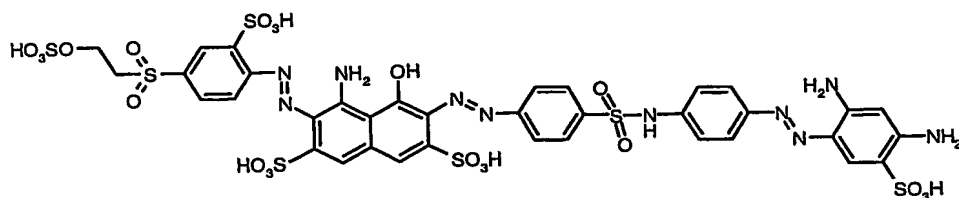
In zu Beispiel 12a analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $\text{A-N=N-Napht}^1\text{-N=N-Tk-N=N-Kk}$  erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel II mit  $r = k = 1$ ,  $n=0$ ), worin Kk für einen von den Kupplungskomponenten Kk1 bis Kk50, DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 bis DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, DK39 oder DK42 bis DK59 abgeleiteten Rest steht, Napht<sup>1</sup> für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 und II-14 steht, Tk für einen von einer Tetrazokomponenten Tk1 bis Tk20 abgeleiteten bivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes  $\text{A-N=N-}$  erfolgt in ortho-Position zur Hydroxylgruppe in Napht<sup>1</sup>. Beispiele hierfür sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

40

Tabelle 4

Beispiel Nr.	A	Napht <sup>1</sup>	Tk	Kk
12a	A1	DK44	Tk18	Kk15
12b	A1	DK44	Tk18	Kk5
12c	A1	DK44	Tk18	Kk2
12d	A1	DK44	Tk18	Kk3
12e	A1	DK44	Tk18	Kk6
12f	A1	DK44	Tk18	Kk1
12g	A1	DK44	Tk18	Kk4
12h	A1	DK44	Tk18	Kk7
12i	A1	DK44	Tk18	Kk9
12j	A1	DK44	Tk18	Kk10
12k	A1	DK44	Tk18	Kk14
12l	A1	DK44	Tk18	Kk16
12m	A1	DK44	Tk18	Kk26
12n	A1	DK44	Tk18	Kk27
12°	A1	DK44	Tk18	Kk40
12p	A1	DK44	Tk18	Kk46
12q	A1	DK44	Tk18	Kk48
12r	A1	DK44	Tk18	Dk4
12s	A1	DK44	Tk18	Dk11
12t	A1	DK44	Tk18	Dk18
12u	A1	DK44	Tk18	Dk29
12v	A1	DK44	Tk18	Dk30
12z	A1	DK44	Tk18	Dk39
12aa	A1	DK44	Tk16	Kk5
12ab	A1	DK44	Tk16	Kk3
12ac	A1	DK44	Tk16	Kk4
12ad	A1	DK44	Tk16	Dk4
12ae	A1	DK44	Tk19	Kk5
12af	A1	DK45	Tk18	Kk5
12ag	A2	DK44	Tk18	Kk5
12ah	A7	DK44	Tk18	Kk15
12ai	A4	DK44	Tk18	Kk15
12aj	A5	DK45	Tk18	Kk10
12ak	A9	DK45	Tk18	Kk14
12al	A10	DK45	Tk18	Kk16
12am	A11	DK45	Tk18	Kk26

Beispiel 13a:



- 5 1) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Reaktionsmischung des diazotierten MSP gegeben. Der pH-Wert wurde unter 2 gehalten.
- 10 2) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten.
- 15 3) 1 mol Metaminsäure wurde zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben und der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.
- 20 In zu Beispiel 13a analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Tk-N=N-Kk erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel II mit r = k = 1, n=0), worin Kk für einen von den Kupplungskomponenten Kk1 bis Kk64, Kk50, DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 bis DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, DK39 oder DK42 bis DK59 abgeleiteten Rest steht, Napht für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 und II-14 steht, Tk für einen von einer Tetrazokomponenten Tk1 bis Tk20 abgeleiteten bivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes A-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Aminogruppe in Napht<sup>1</sup>. Beispiele hierfür sind in der nachfolgenden Tabelle 5 angegeben.

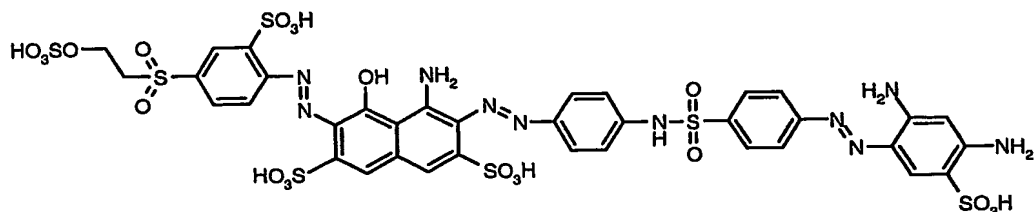
30

Tabelle 5:

Beispiel Nr.	A	Napht <sup>1</sup>	Tk	Kk
13a	A1	DK44	Tk18	Kk15
13b	A1	DK44	Tk18	Kk5
13c	A1	DK44	Tk18	Kk2

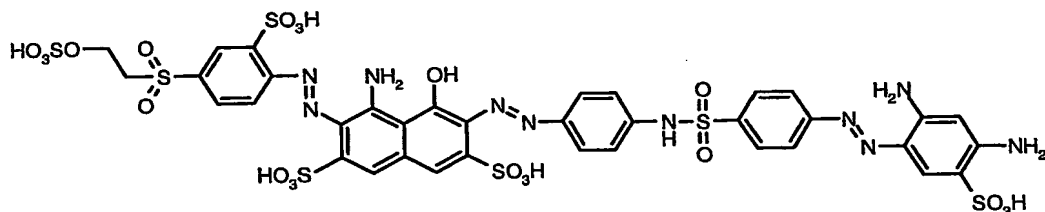
Beispiel Nr.	A	Napht <sup>1</sup>	Tk	Kk
13d	A1	DK44	Tk18	Kk3
13e	A1	DK44	Tk18	Kk6
13f	A1	DK44	Tk18	Kk1
13g	A1	DK44	Tk18	Kk4
13h	A1	DK44	Tk18	Kk7
13i	A1	DK44	Tk18	Kk9
13j	A1	DK44	Tk18	Kk10
13k	A1	DK44	Tk18	Kk14
13l	A1	DK44	Tk18	Kk16
13m	A1	DK44	Tk18	Kk26
13n	A1	DK44	Tk18	Kk27
13o	A1	DK44	Tk18	Kk40
13p	A1	DK44	Tk18	Kk46
13q	A1	DK44	Tk18	Kk48
13r	A1	DK44	Tk18	Dk4
13s	A1	DK44	Tk18	Dk11
13t	A1	DK44	Tk18	Dk18
13u	A1	DK44	Tk18	Dk29
13v	A1	DK44	Tk18	Dk30
13z	A1	DK44	Tk18	Dk39
13aa	A1	DK44	Tk16	Kk5
13ab	A1	DK44	Tk16	Kk3
13ac	A1	DK44	Tk16	Kk4
13ad	A1	DK44	Tk16	Dk4
13ae	A1	DK44	Tk19	Kk5
13af	A1	DK45	Tk18	Kk5
13ag	A2	DK44	Tk18	Kk5
13ah	A7	DK44	Tk18	Kk15
13ai	A4	DK44	Tk18	Kk15
13aj	A1	DK44	Tk16	Kk15
13ak	A1	DK44	Tk16	Kk34
13al	A7	DK44	Tk18	Kk3
13am	A7	DK44	Tk18	Kk5
13an	A6	DK45	Tk18	Kk10
13ao	A8	DK45	Tk18	Kk14
13ap	A11	DK45	Tk18	Kk16
13aq	A12	DK45	Tk18	Kk26

## Beispiel 14:



- 5 1) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert. 1 mol Metaminsäure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Reaktionsmischung des tetrazotierten 4,4-Diaminodiphenylsulfamids getropft. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von 15 gew.-%iger Natriumkarbonatlösung zwischen 2-3 gehalten.
- 10 2) 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von 15 gew.-%iger Natriumkarbonatlösung zwischen 2-4 gehalten.
- 15 3) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten. Nach beendeter Um-
- 20 setzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

## Beispiel 15:

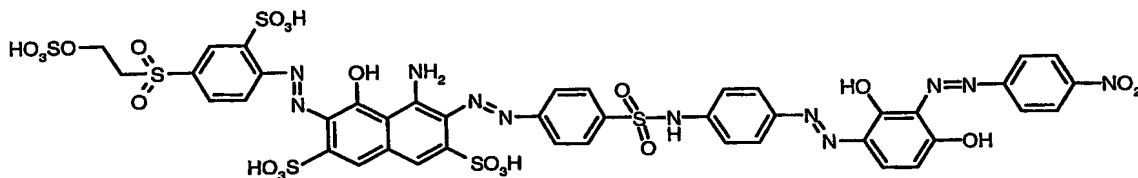


- 25 1) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert. 1 mol Metaminsäure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Reaktionsmischung des tetrazotierten 4,4-Diaminodiphenylsulfamids getropft. Der pH-Wert der Reaktionsmischung
- 30 wurde durch Zugabe von 15 gew.-%iger Natriumkarbonatlösung zwischen 2-3 gehalten.

2) 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert. 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Reaktionsmischung des diazotierten MSP gegeben. Der pH-Wert wurde unter 2 gehalten.

3) Die in Schritt 2) erhaltene Reaktionsmischung wurde zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

Beispiel 16a:



15

1) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  tetrazotiert. 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Reaktionsmischung des tetrazotierten 4,4-Diaminodiphenylsulfamids zugetropft. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von 15 gew.-%iger Natriumkarbonatlösung zwischen 2 und 3 gehalten.

20

2) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert und anschließend zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

25

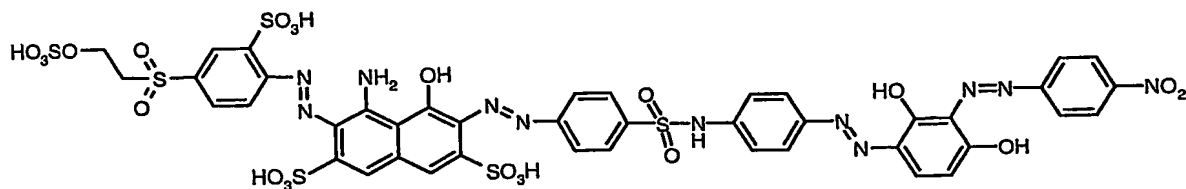
3) 1 mol Resorcin wurde zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben und der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

30

4) 1 mol p-Nitroanilin wurde in 21 gew.-%iger Salzsäure gelöst, danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert und anschließend zu der in Schritt 3) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

35

## Beispiel 17a:



5

1) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Reaktionsmischung des diazotierten MSP gegeben. Der pH-Wert wurde unter 2 gehalten.

10

2) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert. und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

15

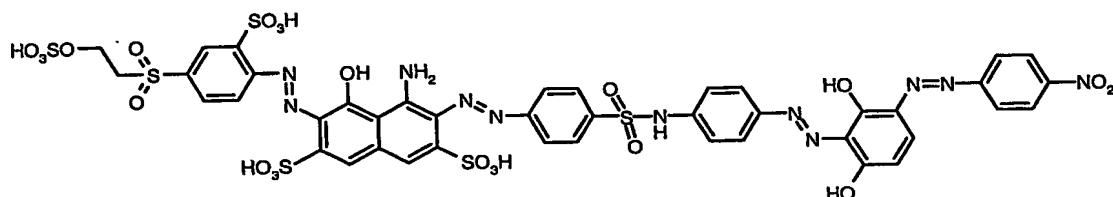
3) 1 mol Resorcin wurde zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben und der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

20

4) 1 mol p-Nitroanilin wurde in 21 gew.-%iger Salzsäure gelöst, danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend zu der in Schritt 3) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

25

## Beispiel 18:



30

1) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert. 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Reaktionsmischung des tetrazotierten

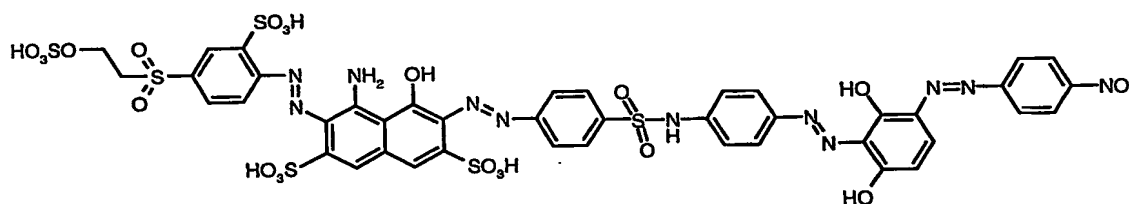
4,4-Diaminodiphenylsulfamids getropft. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von 15 gew.-%iger Natriumkarbonatlösung zwischen 2 und 3 gehalten.

2) 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert und anschließend zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten.

3) 1 mol p-Nitroanilin wurde in 21 gew.-%iger Salzsäure gelöst und danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge bei einem pH-Wert  $> 12$  gelöst und zu dieser Lösung wurde das diazotierte p-Nitroanilin innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter  $10^{\circ}\text{C}$  zugetropft wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert oberhalb 9 hielt.

4) Die in Schritt 3) erhaltene Reaktionsmischung wurde zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

Beispiel 19:



1) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert. 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu dem diazotierten MSP gegeben. Der pH-Wert wurde unter 2 gehalten.

2) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  tetrazotiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

3) 1 mol p-Nitroanilin wurde in 21 gew.-%iger Salzsäure gelöst und danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert. 1 mol

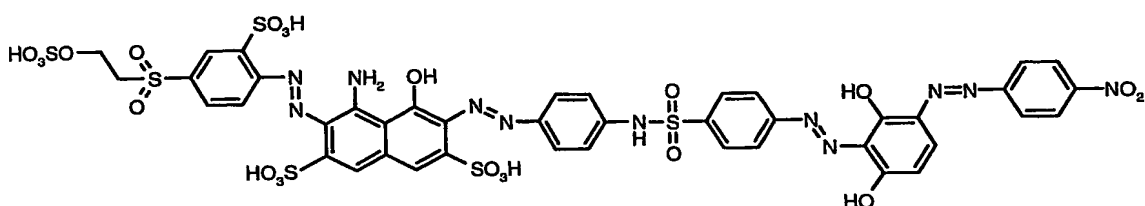
Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge bei einem pH-Wert >12 gelöst und zu dieser Lösung wurde das diazotierte p-Nitroanilin innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter 10°C zugetropft, wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert oberhalb 9 hielt.

5

4) Die in Schritt 3) erhaltene Reaktionsmischung wurde zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

10

Beispiel 20:



1) 1 mol p-Nitroanilin wurde in 21 gew.-%iger Salzsäure gelöst und danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge bei einem pH-Wert >12 gelöst und zu dieser Lösung wurde das diazotierte p-Nitroanilin innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter 10°C zugetropft, wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert oberhalb 9 hielt.

20

2) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert. und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 5 gehalten.

25

3) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu dem diazotiertem MSP gegeben. Der pH-Wert wurde unter 2 gehalten.

30

4) Die in Schritt 3) erhaltene Reaktionsmischung wurde zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

35

- In zu den Beispielen 16a und 18 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $\text{Dk}^1\text{-N=N-Napht}^1\text{-N=N-Tk-N=N-Kk-N=N-Dk}^2$  bzw. deren Metallkomplexe erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel II mit  $r = k = n = 1$ ), worin  $\text{Dk}^1$  und  $\text{Dk}^2$  jeweils für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK 59 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $\text{Dk}^1$  oder  $\text{Dk}^2$  für einen Rest der Formel A steht, Kk für einen von den Kupplungskomponenten Kk2, Kk3, Kk5, Kk6, Kk14, Kk15, Kk16, Kk49 oder Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest steht, Napht<sup>1</sup> für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 und II-14 steht, Tk für einen von einer Tetrazokomponenten Tk1 bis Tk20 abgeleiteten bivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes  $\text{Dk}^1\text{-N=N-}$  erfolgt in ortho-Position zur Hydroxygruppe in Napht<sup>1</sup>. Beispiele hierfür sind die in der nachfolgenden Tabelle 6 angegebenen Farbstoffe und Metallkomplexe.

Tabelle 6:

Beispiel Nr.	$\text{Dk}^1$	Napht <sup>1</sup>	Tk	Kk	$\text{Dk}^2$	Metall
16a	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK17	-
16b	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK5	Fe
16c	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK5	Cr
16d	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK40	-
16e	DK17	DK44	Tk18	Kk3	A1	-
16f	DK17	DK44	Tk18	Kk3	A7	-
16g	DK17	DK44	Tk18	Kk5	A7	-
16h	DK5	DK44	Tk18	Kk3	A1	Fe
16i	DK5	DK44	Tk18	Kk3	A1	Cr
16j	DK5	DK44	Tk16	Kk5	A12	-
16k	DK17	DK45	Tk16	Kk3	A10	-

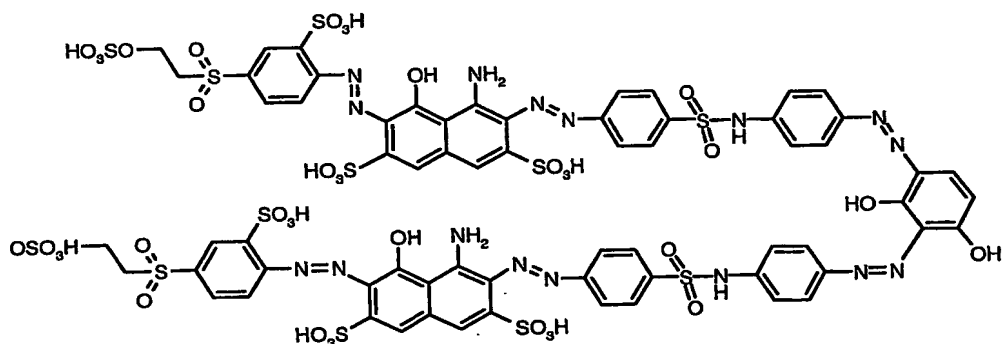
- In zu den Beispielen 17a, 19 und 20 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $\text{Dk}^1\text{-N=N-Napht}^1\text{-N=N-Tk-N=N-Kk-N=N-Dk}^2$  bzw. deren Metallkomplexe erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel II mit  $r = k = m = 1$ ), worin  $\text{Dk}^1$  und  $\text{Dk}^2$  jeweils für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK 59 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $\text{Dk}^1$  oder  $\text{Dk}^2$  für einen Rest der Formel A steht, Kk für einen von den Kupplungskomponenten Kk2, Kk3, Kk5, Kk6, Kk14, Kk15, Kk16, Kk49 oder Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest steht, Napht<sup>1</sup> für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 und II-14 steht, Tk für einen von einer Tetrazokomponenten Tk1 bis Tk20 abgeleiteten bivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes  $\text{Dk}^1\text{-N=N-}$  erfolgt in ortho-Position zur Aminogruppe in Napht<sup>1</sup>. Beispiele hierfür sind die in der nachfolgenden Tabelle 7 angegebenen Farbstoffe und Metallkomplexe.

Tabelle 7

Beispiel Nr.	Dk <sup>1</sup>	Napht <sup>1</sup>	Tk	Kk	DK <sup>2</sup>	Metall
17a	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK17	-
17b	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK5	Fe
17c	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK5	Cr
17d	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK40	-
17e	DK17	DK44	Tk18	Kk3	A1	-
17f	DK17	DK44	Tk18	Kk3	A7	-
17g	DK17	DK44	Tk18	Kk5	A1	-
17h	DK5	DK44	Tk18	Kk3	A1	-
17i	DK5	DK44	Tk18	Kk3	A5	-
17j	A1	DK44	Tk18	Kk3	A1	-
17k	DK5	DK44	Tk16	Kk5	A9	-
17l	DK17	DK45	Tk16	Kk3	A11	-

5

Beispiel 21:



10 1) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert. 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Reaktionsmischung des tetrazotierten 4,4-Diaminodiphenylsulfamids zugetropft. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von 15 gew.-%iger Natriumkarbonatlösung zwischen 2 und 3 gehalten.

15

2) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

20

3) 0,5 mol Resorcin wurde zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben und der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

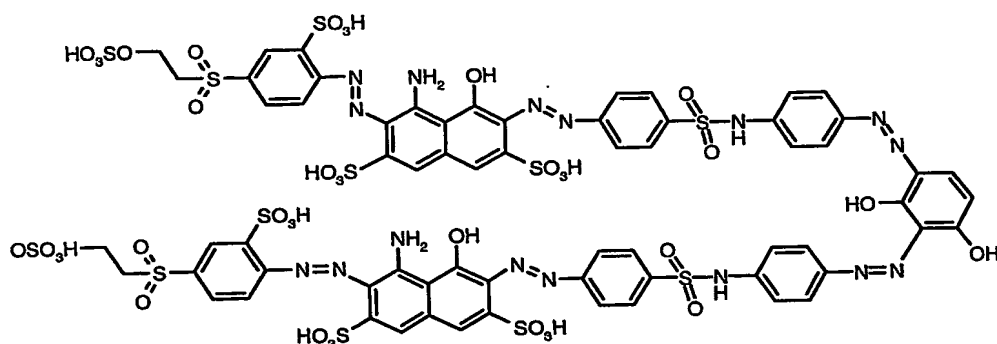
5

In zu Beispiel 21 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel [A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Tk-N=N]<sub>2</sub>-Kk erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel III mit Dk<sup>1</sup> = Dk<sup>2</sup> = A, Napht<sup>1</sup> = Napht<sup>2</sup> und Tk<sup>1</sup> = Tk<sup>2</sup>), worin Kk für einen von den Kupplungskomponenten Kk2, Kk3, Kk5, Kk6, Kk14, Kk15, Kk16, Kk49 oder Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest steht, Napht<sup>1</sup> für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 und II-14 steht, Tk für einen von einer Tetrazokomponenten Tk1 bis Tk20 abgeleiteten bivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes A-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Hydroxygruppe in Napht<sup>1</sup>.

10

15

Beispiel 22:



20

1) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu dem diazotierten MSP gegeben. Der pH-Wert wurde unter 2 gehalten.

25

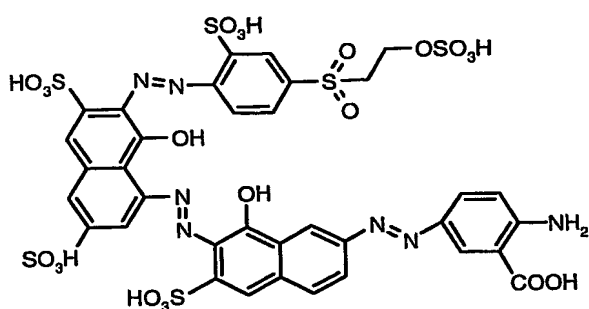
2) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

30

3) 0,5 mol Resorcin wurde zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben und der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

In zu Beispiel 22 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $[A-N=N-Napht^1-N=N-Tk-N=N]_2-Kk$  erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel III mit  $Dk^1 = Dk^2 = A$ ,  $Napht^1 = Napht^2$  und  $Tk^1 = Tk^2$ ), worin Kk für einen von den Kupplungskomponenten Kk2, Kk3, Kk5, Kk6, Kk14, Kk15, Kk16, Kk49 oder Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest steht, Napht<sup>1</sup> für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 und II-14 steht, Tk für einen von einer Tetrazokomponenten Tk1 bis Tk20 abgeleiteten bivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes A-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Aminogruppe in Napht<sup>1</sup>.

# 10 Beispiel 23:



- 1) 1 mol Gammasäure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $pH < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}C$  diazotiert und zu einer wässrigen Lösung von 1 mol Anthranilsäure zugetropft. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 5 und 10 gehalten.
- 2) 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $pH < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}C$  diazotiert. Zu dieser Reaktionsmischung gab man die in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.
- 3) 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $pH < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}C$  diazotiert und anschließend zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

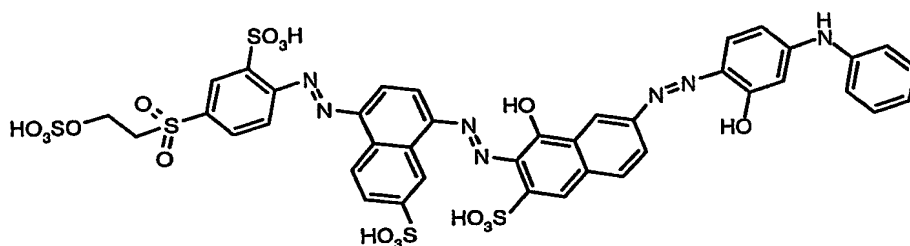
In zu Beispiel 23 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $A-N=N-Napht^1-N=N-Napht^2-N=N-Kk$  erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel XII mit  $p = 1$ ,  $n = 0$ ,  $P = Napht^1$ ,  $R = Napht^2$ ), worin Kk für einen von den Kupp-

## 54

lungskomponenten Kk1 bis Kk48 abgeleiteten bivalenten Rest steht, Napht<sup>1</sup> und Napht<sup>2</sup> jeweils für einen der bivalenten Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13 oder II-15 stehen und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes Napht<sup>1</sup>-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Hydroxygruppe in Napht<sup>2</sup>.

5

Beispiel 24:



10

1) 1 mol Gammasäure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und zu einer wässrigen Suspension von 1 mol 3-Phenylaminophenol zugetropft. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 5 und 10 gehalten.

15

2) 1 mol Clevesäure-7 wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Gleichzeitig wurde 1 mol MSP im Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend zu der Clevesäure-7 Lösung gegeben, wobei der pH-Wert unter 2 gehalten wurde

20

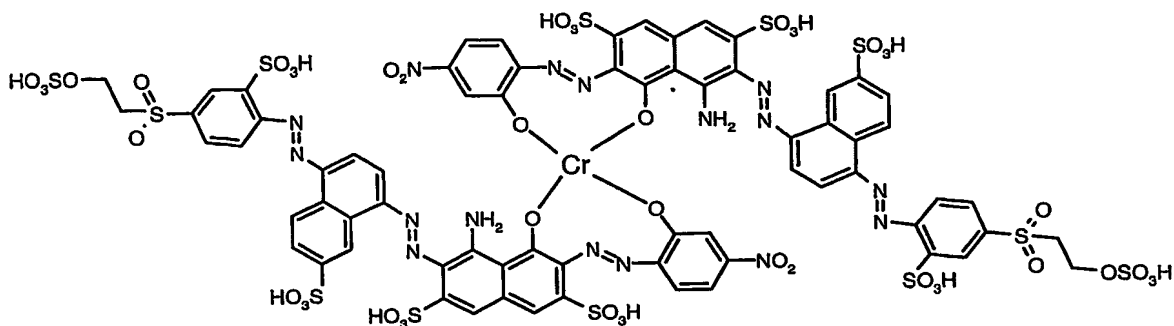
3) Die in Schritt 2) Reaktionsmischung wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. Zu dieser Reaktionsmischung gibt man die in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

25

In zu Beispiel 24 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Napht<sup>2</sup>-N=N-Kk erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel XII mit p = 1, n = 0, P = Napht<sup>1</sup>, R = Napht<sup>2</sup>), worin Kk für einen von den Kupplungskomponenten Kk1 bis Kk48 abgeleiteten bivalenten Rest steht, Napht<sup>1</sup> und Napht<sup>2</sup> jeweils für einen der bivalenten Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13 oder II-15 stehen und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Hydroxygruppe in Napht<sup>2</sup>.

35

## Beispiel 25:



- 5 1) 1 mol Clevesäure-7 wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Gleichzeitig wurde 1 mol MSP in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend zu der Lösung der Clevesäure-7 gegeben, wobei der pH-Wert unter 2 gehalten wurde.
- 10 2) 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Gleichzeitig wurde die in der Schritt 1) erhaltene Reaktionsmischung mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und zu der Lösung der H-Säure gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 1 und 4 gehalten.
- 15 3) 1 mol 5-Nitro-2-aminophenol wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und anschließend zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,20-0,30 mol Chrom(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.
- 20

## Beispiel 26:

25

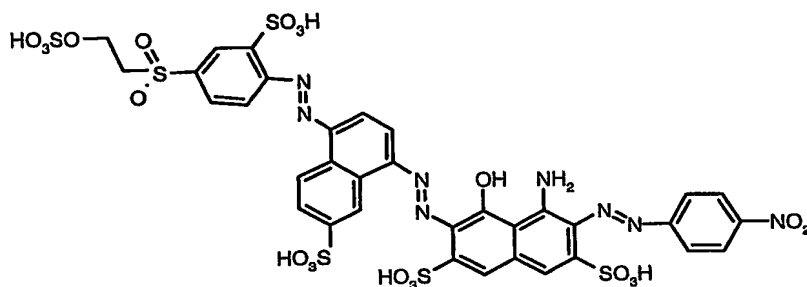
Die Herstellung erfolgte analog der in Beispiel 25 angegebenen Vorschrift, wobei im letzten Schritt keine Metallkomplexierung durchgeführt wurden.

- 30 In zu den Beispielen 25 und 26 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Napht<sup>2</sup>-N=N-Dk und deren Metallkomplexe erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel I mit p = m = 1, P = Napht<sup>1</sup>, Kk<sup>1</sup> = Napht<sup>2</sup>), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 bis DK41 und DK58 abgeleiteten Rest steht, Napht<sup>1</sup> für einen der bivalenten Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 oder II-16 steht, Napht<sup>2</sup> für einen der

56.

bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 oder II-14 steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Aminogruppe in Napht<sup>2</sup>.

## 5 Beispiel 27:



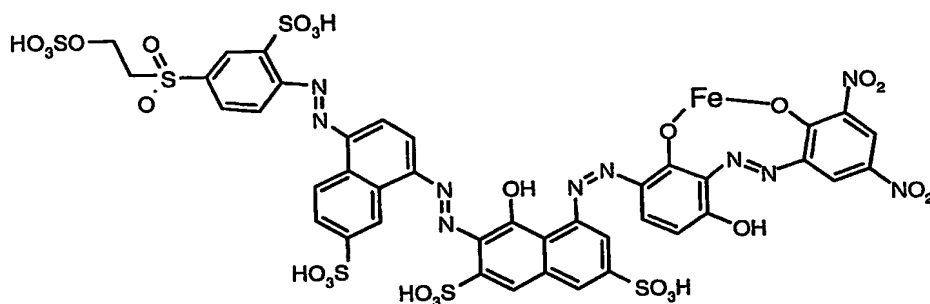
1) 1 mol p-Nitroanilin wurde in 21 gew.-%iger Salzsäure gelöst, danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. Gleichzeitig wurde 1 mol H-Säure in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und danach durch Zugabe von 21 gew.-%iger Salzsäure die H-Säure gefällt. Die H-Säure Suspension wurde zu der diazotierte p-Nitroanilin gegeben und der pH-Wert unter 2 gehalten. Nach 1 Stunde ist die Umsetzung beendet.

2) 1 mol Clevesäure-7 wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Gleichzeitig wurde 1 mol MSP in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. Dazu wurde die Clevesäure-7 Lösung gegeben, wobei der pH-Wert unter 2 gehalten wurde.

3) Die in der Schritt 2) erhaltene Reaktionsmischung mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und zu dem in Schritt 1) erhaltenen Produkt gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 5 und 8 gehalten und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

In zu Beispiel 27 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Napht<sup>2</sup>-N=N-Dk erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel I mit p = m = 1, P = Napht<sup>1</sup>, Kk<sup>1</sup> = Napht<sup>2</sup>), worin Dk für einen von den Diazo-komponenten DK1 bis DK 59 abgeleiteten Rest steht, Napht<sup>1</sup> für einen der bivalenten Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 oder II-16 steht, Napht<sup>2</sup> für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 oder II-14 steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Hydroxygruppe in Napht<sup>2</sup>.

## Beispiel 28a:



5

1) 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge bei einem pH-Wert >12 gelöst. Zu dieser Lösung wurde die diazotierte H-Säure innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter 10°C zugetropft, wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert oberhalb 9 hielt.

10

2) 1 mol 4,6-Dinitro-2-aminophenol wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

15

3) 1 mol Clevesäure-7 wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Gleichzeitig wurde 1 mol MSP im Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend zu der Clevesäure-7 Lösung gegeben, wobei der pH-Wert unter 2 gehalten wurde.

20

4) Die in Schritt 3) erhaltene Reaktionsmischung wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. Zu dieser Reaktionsmischung gab man die in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,40-0,60 mol Eisen(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt

25

30

In zu Beispiel 28a analoger Weise können die Metallkomplexe von Farbstoffen der allgemeinen Formel A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Napht<sup>2</sup>-N=N-Kk-N=N-Dk erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel XII mit p = n = 1, P = Napht<sup>1</sup>, R = Napht<sup>2</sup>), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39

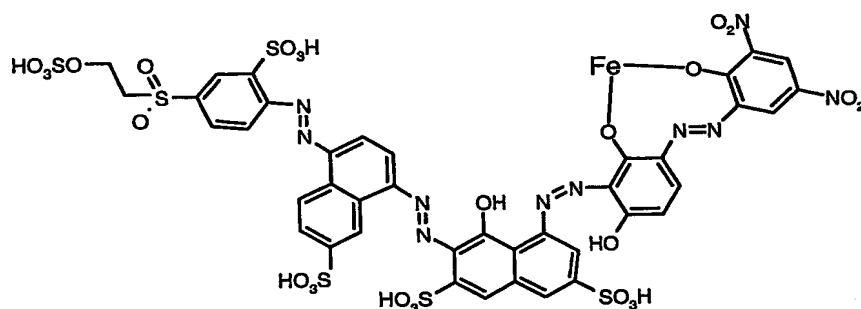
- bis DK41 oder DK58 abgeleiteten Rest steht, Napht<sup>1</sup> für einen der bivalenten Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 oder II-16 steht, Napht<sup>2</sup> für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 oder II-14 steht, Kk für einen von Kk2, Kk3, Kk49 oder Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Hydroxygruppe in Napht<sup>2</sup>.

Beispiel 28b:

- Die Umsetzung erfolgte nach der in Beispiel 28a beschriebenen Methode mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Eisensalzen folgte.

- In zu Beispiel 28b analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Napht<sup>2</sup>-N=N-Kk-N=N-Dk erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel XII mit  $p = n = 1$ ,  $P = \text{Napht}^1$ ,  $R = \text{Napht}^2$ ), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK 59 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest steht, Napht<sup>1</sup> für einen der bivalenten Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 oder II-16 steht, Napht<sup>2</sup> für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 oder II-14 steht, Kk für einen von Kk2, Kk3, Kk5, Kk6, Kk14, Kk15, Kk16, Kk49 oder Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Hydroxygruppe in Napht<sup>2</sup>.

Beispiel 29a:



- 1) 1 mol 4,6-Dinitro-2-aminophenol wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge bei einem pH-Wert >12 gelöst und zu dieser Lösung wurde das diazotierte 4,6-Dinitro-2-aminophenol innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter 10°C zugetropft wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert oberhalb 9 hielt.

2) 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

5

3) 1 mol Clevesäure-7 wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Gleichzeitig wurde 1 mol MSP im Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert und anschließend zu der Clevesäure-7 Lösung gegeben, wobei der pH-Wert unter 2 gehalten wurde.

10

4) Die in Schritt 3) erhaltene Reaktionsmischung wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert. Zu dieser Reaktionsmischung gab man die in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,40-0,60 mol Eisen(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt

15

In zu Beispiel 29a analoger Weise können die Metallkomplexe von Farbstoffen der allgemeinen Formel  $\text{A-N=N-Napht}^1\text{-N=N-Napht}^2\text{-N=N-Kk-N=N-Dk}$  erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel XII mit  $p = n = 1$ ,  $\text{P} = \text{Napht}^1$ ,  $\text{R} = \text{Napht}^2$ ), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 bis DK41 oder DK58 abgeleiteten Rest steht,  $\text{Napht}^1$  für einen der bivalenten Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 oder II-16 steht,  $\text{Napht}^2$  für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 oder II-14 steht, Kk für einen von Kk2, Kk3, Kk49 oder Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes  $\text{A-N=N-Napht}^1\text{-N=N-}$  erfolgt in ortho-Position zur Hydroxygruppe in  $\text{Napht}^2$ .

25

30 Beispiel 29b:

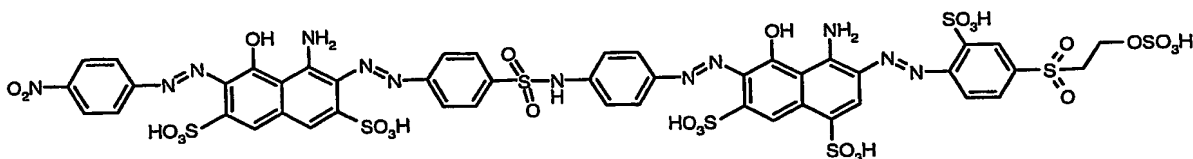
Die Umsetzung erfolgte nach der in Beispiel 29a beschriebenen Methode mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Eisensalzen folgte.

35 In zu Beispiel 29b analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $\text{A-N=N-Napht}^1\text{-N=N-Napht}^2\text{-N=N-Kk-N=N-Dk}$  erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel XII mit  $p = n = 1$ ,  $\text{P} = \text{Napht}^1$ ,  $\text{R} = \text{Napht}^2$ ), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK 59 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest steht,  $\text{Napht}^1$  für einen der bivalenten Reste II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 oder II-16 steht,  $\text{Napht}^2$  für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 oder II-14 steht, Kk für einen von Kk2, Kk3, Kk5, Kk6, Kk14, Kk15, Kk16, Kk49 oder

40

Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Die Kupplung des Restes A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Hydroxygruppe in Napht<sup>2</sup>.

# 5 Beispiel 30:



10 1) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert. 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Reaktionsmischung des tetrazotierten 4,4-Diaminodiphenylsulfamids zutropft. Der pH-Wert wurde unter 3 gehalten.

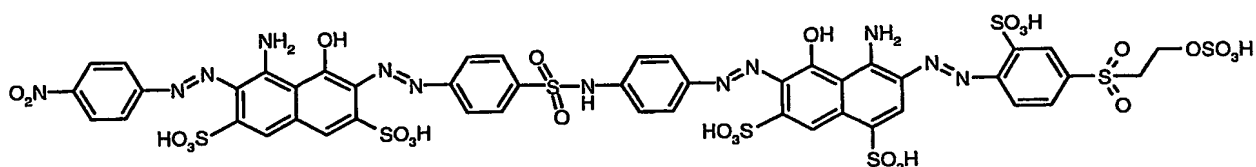
15 2) 1 mol p-Nitroanilin wurde in 21 gew.-%iger Salzsäure gelöst, danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

20 3) 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. 1 mol K-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der diazotierten MSP gegeben. Der pH-Wert wurde unter 2 gehalten.

25 4) Das in Schritt 3) erhaltene Produkt wurde zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

30 In zu Beispiel 30 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel Dk<sup>1</sup>-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Tk-N=N-Napht<sup>2</sup>-N=N-Dk<sup>2</sup> bzw. deren Metallkomplexe erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel IV), worin Dk<sup>1</sup> und Dk<sup>2</sup> jeweils für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK 59 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest stehen, wobei wenigstens einer der Reste Dk<sup>1</sup> oder Dk<sup>2</sup> für einen Rest der Formel A steht, Napht<sup>1</sup> und Napht<sup>2</sup> jeweils für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 oder II-14 stehen und Tk für einen bivalenten, von Tk1 bis Tk20 abgeleiteten Rest steht. Die Kupplung der Reste Dk<sup>1</sup>-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Hydroxygruppe in Napht<sup>1</sup> und die Kupplung der Reste Dk<sup>2</sup>-N=N- erfolgt in ortho-Position zur Aminogruppe in Napht<sup>2</sup>.

## Beispiel 31:



5

1) 1 mol p-Nitroanilin wurde in 21 gew.-%iger Salzsäure gelöst und danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. Hierzu gab man 1-mol H-Säure, wobei der pH-Wert unter 2 gehalten wurde.

10

2) 1 mol 4,4-Diaminodiphenylsulfamid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

15

3) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. 1 mol K-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu der Lösung des diazotierten MSP gegeben. Der pH-Wert wurde unter 2 gehalten.

20

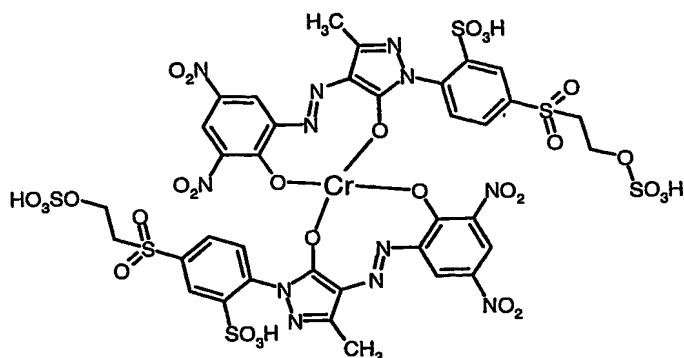
4) Die in Schritt 3) erhaltene Reaktionsmischung wurde in die in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

25

In zu Beispiel 31 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $Dk^1-N=N-Napht^1-N=N-Tk-N=N-Napht^2-N=N-Dk^2$  bzw. deren Metallkomplexe erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel IV), worin  $Dk^1$  und  $Dk^2$  jeweils für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK 59 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $Dk^1$  oder  $Dk^2$  für einen Rest der Formel A steht,  $Napht^1$  und  $Napht^2$  jeweils für einen der bivalenten Reste II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 oder II-14 stehen und Tk für einen bivalenten, von Tk1 bis Tk20 abgeleiteten Rest steht. Die Kopplung der Reste  $Dk^1-N=N-$  und  $Dk^2-N=N-$  erfolgt jeweils in ortho-Position zur Aminogruppe in  $Napht^1$  bzw.  $Napht^2$ .

35

## Beispiel 32:



- 5 1 mol 4,6-Dinitro-2-aminophenol wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und mit 1 mol 4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)pyrazolsäure-2 gekuppelt (Kk44). Der pH-Wert wurde zwischen 2 und 7 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurde 0,20-0,30 mol Chrom(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Anschließend wurde die
- 10 Reaktionsmischung bei 40°C eingedampft.

- In zu Beispiel 32 analoger Weise können die Metallkomplexe von Farbstoffen der allgemeinen Formel Dk-N=N-Pyr-A erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel XIII), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 bis DK41 oder DK58 abgeleiteten Rest steht, Pyr für 5-Hydroxy-3-methylpyrazol-1,4-diyl oder für 5-Hydroxy-3-carboxypyrazol-1,4-diyl steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet, der über den Stickstoff von Pyr gebunden ist.
- 15

## Beispiel 33:

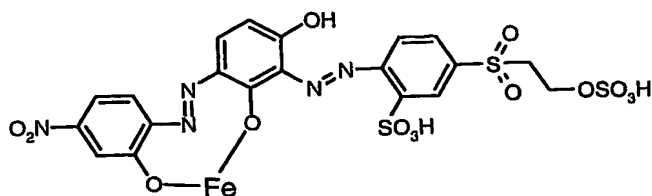
20 Die Umsetzung erfolgte nach der in Beispiel 32 beschriebenen Methode mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Chromsalzen folgte.

- In zu Beispiel 33 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel Dk-N=N-Pyr-A erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel XIII), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK 59 abgeleiteten Rest steht, Pyr für 5-Hydroxy-3-methylpyrazol-1,4-diyl oder für 5-Hydroxy-3-carboxypyrazol-1,4-diyl steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet, der über den Stickstoff von Pyr gebunden ist.
- 25

30

## Beispiel 34a:

63



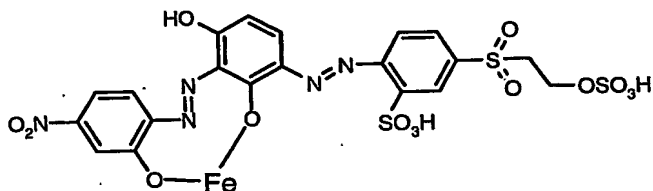
1) 1 mol 5-Nitro-2-aminophenol wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge bei einem pH-Wert >12 gelöst und zu dieser Lösung wurde die diazotierte 5-Nitro-2-aminophenol innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter 10°C zugetropft, wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert oberhalb 9 hielt.

2) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert, und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,40-0,60 mol Eisen(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

Beispiel 35a:

Die Umsetzung erfolgte nach der in Beispiel 34a beschriebenen Methode mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Eisensalzen folgte.

Beispiel 36:



1) 1 mol MSP wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge gelöst und zu dieser Lösung wurde die diazotierte MSP innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter 10°C zugetropft wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert zwischen 3 und 8 hielt.

2) 1 mol 5-Nitro-2-aminophenol wurde im Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und zu

der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,40-0,60 mol Eisen(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

Beispiel 37:

Die Umsetzung erfolgte nach der in Beispiel 36 beschriebenen Methode mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Eisensalzen folgte.

In zu den Beispielen 34a und 36 analoger Weise können die Metallkomplexe von Farbstoffen der allgemeinen Formel  $Dk-N=N-Kk-N=N-A$  erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel I mit  $p = 0$  und  $m = 1$ ), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 bis DK41 oder DK58 abgeleiteten Rest steht, Kk für einen von Kk2, Kk3, Kk49 oder Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Beispiele hierfür sind in der Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

Beispiel Nr.	Dk	Kk	A	Metall
34a	DK1	Kk3	A1	Fe
34b	DK2	Kk3	A1	Fe
34c	DK3	Kk3	A1	Fe
34d	DK4	Kk3	A1	Fe
34e	DK4	Kk3	A1	Fe
34f	DK5	Kk3	A1	Fe
34g	DK6	Kk3	A1	Fe
34h	DK7	Kk3	A1	Fe
34i	DK8	Kk3	A1	Fe
34j	DK9	Kk3	A1	Fe
34k	DK13	Kk3	A1	Fe
34l	DK14	Kk3	A1	Fe
34m	DK27	Kk3	A1	Fe
34n	DK39	Kk3	A1	Fe
34o	DK40	Kk3	A1	Fe
34p	DK41	Kk3	A1	Fe
34q	DK58	Kk3	A1	Fe
34r	DK5	Kk49	A1	Fe

65

Beispiel Nr.	Dk	Kk	A	Metall
34s	DK5	Kk50	A1	Fe
34t	DK5	Kk3	A1	Cr
34u	DK5	Kk49	A1	Co
34v	DK5	Kk50	A1	Cr
34z	DK4	Kk3	A3	Fe
34aa	DK5	Kk3	A6	Fe
34ab	DK6	Kk3	A10	Fe
34ac	DK7	Kk3	A11	Fe

In zu den Beispielen 35a und 37 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $Dk-N=N-Kk-N=N-A$  erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel I mit  $p = 0$  und  $m = 1$ ), worin Dk für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK59 abgeleiteten Rest steht, Kk für einen von Kk2, Kk3, Kk49 oder Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Beispiele hierfür sind in Tabelle 9 angegeben.

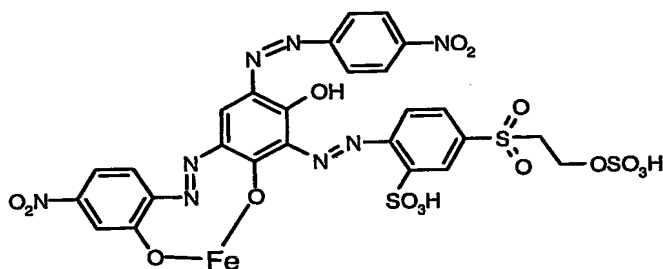
Tabelle 9:

Beispiel Nr.	Dk	Kk	A
35a	DK1	Kk3	A1
35b	DK2	Kk3	A1
35c	DK3	Kk3	A1
35d	DK4	Kk3	A1
35e	DK5	Kk3	A1
35f	DK6	Kk3	A1
35g	DK7	Kk3	A1
35h	DK8	Kk3	A1
35i	DK9	Kk3	A1
35j	DK10	Kk3	A1
35k	DK12	Kk3	A1
35l	DK13	Kk3	A1
35m	DK14	Kk3	A1
35n	DK17	Kk3	A1
35o	DK27	Kk3	A1
35p	DK28	Kk3	A1
35q	DK32	Kk3	A1
35r	DK39	Kk3	A1
35s	DK40	Kk3	A1
35t	DK41	Kk3	A1

66

Beispiel Nr.	Dk	Kk	A
35u	DK42	Kk3	A1
35v	DK46	Kk3	A1
35z	DK47	Kk3	A1
35aa	DK58	Kk3	A1
35ab	DK5	Kk49	A1
35ac	DK5	Kk50	A1
35ad	DK47	Kk49	A1
35ae	DK47	Kk50	A1
35af	DK4	Kk3	A4
35ag	DK5	Kk3	A7
35ah	DK6	Kk3	A9
35ai	DK7	Kk3	A12

Beispiel 38a:



5

Methode A:

1) 1 mol 4,6-Dinitro-2-aminophenol wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge bei einem pH-Wert >12 gelöst und zu dieser Lösung wurde das diazotierte 4,6-Dinitro-2-aminophenol innerhalb von 30 min bei einer Temperatur > 10°C zugetropft wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert oberhalb 9 hielt.

10

2) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

15

3) 1 mol p-Nitroanilin wurde in 21 gew.-%iger Salzsäure gelöst, danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe

20

von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,40-0,60 mol Eisen(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 h nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

5 Methode B:

1) 1 mol p-Nitroanilin wurde in 21 gew.-%iger Salzsäure gelöst und danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge bei einem pH-Wert >12 gelöst. Zu dieser Lösung wurde das diazotierte p-Nitroanilin innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter 10°C zugetropft, wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert oberhalb 9 hielt.

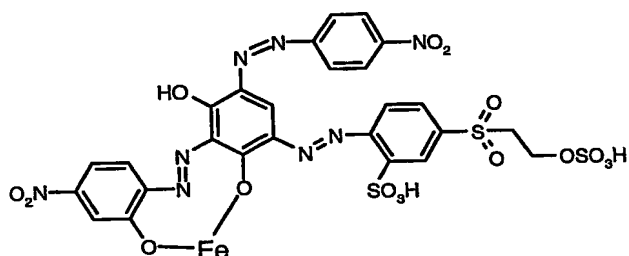
2) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten.

3) 1 mol 4,6-Dinitro-2-aminophenol wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,40-0,60 mol Eisen(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

25 Beispiel 39a:

Die Umsetzung erfolgte nach der in Beispiel 38 beschriebenen Methode mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Eisensalzen folgte.

30 Beispiel 40a:



Methode A:

1) 1 mol p-Nitroanilin wurde in 21 gew.-%iger Salzsäure gelöst, danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge bei einem  $\text{pH}$ -Wert  $> 12$  gelöst. Zu dieser Lösung wurde das diazotierte p-Nitroanilin innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter  $10^{\circ}\text{C}$  zugetropft, wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den  $\text{pH}$ -Wert oberhalb 9 hielt.

2) 1 mol 4,6-Dinitro-2-aminophenol wurde bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und anschließend zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der  $\text{pH}$ -Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

3) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der  $\text{pH}$ -Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,40-0,60 mol Eisen(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

#### 20 Methode B:

1) 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung wurde das diazotierte MSP innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter  $10^{\circ}\text{C}$  zugetropft wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den  $\text{pH}$ -Wert zwischen 6 und 7 hielt.

2) 1 mol 4,6-Dinitro-2-aminophenol wurde bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und anschließend zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der  $\text{pH}$ -Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

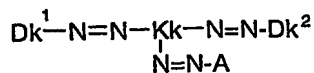
3) 1 mol p-Nitroanilin wurde in 21 gew.-%iger Salzsäure gelöst, danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der  $\text{pH}$ -Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,40-0,60 mol Eisen(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

Beispiel 41a:

## 69

Die Umsetzung erfolgte nach den in Beispiel 40 beschriebenen Methoden mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Eisensalzen folgte.

In zu den Beispielen 38a und 40a analoger Weise können die Metallkomplexe von



- 5 Farbstoffen der allgemeinen Formel erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel I mit  $p = 0$  und  $m = 2$ ), worin  $\text{Dk}^1$  und  $\text{Dk}^2$  jeweils für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK59 abgeleiteten Rest stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $\text{Dk}^1$  oder  $\text{Dk}^2$  für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 bis DK41 oder DK58 abgeleiteten Rest steht,
- 10 Kk für einen von Kk2 oder Kk3 abgeleiteten trivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Beispiele hierfür sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10

Beispiel Nr.	$\text{Dk}^1$	Kk	$\text{Dk}^2$	A	Me
38a	DK1	KK3	DK17	A1	Fe
38b	DK1	KK3	DK5	A1	Fe
38c	DK1	KK3	DK10	A1	Fe
38d	DK2	KK3	DK17	A1	Fe
38e	DK4	KK3	DK17	A1	Cu
38f	DK4	KK3	DK12	A1	Co
38g	DK4	KK3	DK56	A1	Cr
38h	DK5	KK3	DK9	A1	Fe
38i	DK5	KK3	DK10	A1	Fe
38j	DK5	KK3	DK12	A1	Fe
38k	DK5	KK3	DK17	A1	Fe
38l	DK5	KK3	DK19	A1	Fe
38m	DK5	KK3	DK27	A1	Fe
38n	DK5	KK3	DK28	A1	Fe
38o	DK5	KK3	DK30	A1	Fe
38p	DK5	KK3	DK32	A1	Fe
38q	DK5	KK3	DK35	A1	Fe
38r	DK5	KK3	DK41	A1	Fe
38s	DK5	KK3	DK46	A1	Fe
38t	DK5	KK3	DK47	A1	Fe
38u	DK5	KK3	DK58	A1	Fe
38v	DK5	KK3	DK12	A5	Fe
38z	DK5	KK3	DK17	A9	Fe
40a	DK1	KK3	DK17	A1	Fe

## 70

Beispiel Nr.	Dk <sup>1</sup>	Kk	Dk <sup>2</sup>	A	Me
40b	DK1	KK3	DK5	A1	Fe
40c	DK1	KK3	DK10	A1	Fe
40d	DK2	KK3	DK17	A1	Fe
40e	DK4	KK3	DK17	A1	Cu
40f	DK4	KK3	DK12	A1	Co
40g	DK4	KK3	DK56	A1	Cr
40h	DK5	KK3	DK9	A1	Fe
40i	DK5	KK3	DK10	A1	Fe
40j	DK5	KK3	DK12	A1	Fe
40k	DK5	KK3	DK17	A1	Fe
40l	DK5	KK3	DK19	A1	Fe
40m	DK5	KK3	DK27	A1	Fe
40n	DK5	KK3	DK28	A1	Fe
40o	DK5	KK3	DK30	A1	Fe
40p	DK5	KK3	DK32	A1	Fe
40q	DK5	KK3	DK35	A1	Fe
40r	DK5	KK3	DK41	A1	Fe
40s	DK5	KK3	DK46	A1	Fe
40t	DK5	KK3	DK47	A1	Fe
40u	DK5	KK3	DK58	A1	Fe
40v	DK5	KK3	DK12	A4	Fe
40z	DK5	KK3	DK17	A11	Fe

In zu den Beispielen 39a und 41a analoger Weise können die Farbstoffe der allgemei-

nen Formel 
$$\text{Dk}^1\text{--N=N--}\underset{\text{N=N-A}}{\text{Kk}}\text{--N=N--Dk}^2$$
 erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel I mit  $p = 0$  und  $m = 2$ ), worin Dk<sup>1</sup> und Dk<sup>2</sup> jeweils für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK59 abgeleiteten Rest stehen, Kk für einen von Kk2, Kk3 oder Kk5 abgeleiteten trivalenten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Beispiele hierfür sind in der Tabelle 11 angegeben.

## 10 Tabelle 11:

Beispiel Nr.	Dk <sup>1</sup>	Kk	Dk <sup>2</sup>	A
39a	DK1	KK3	DK17	A1
39b	DK1	KK3	DK5	A1
39c	DK1	KK3	DK10	A1

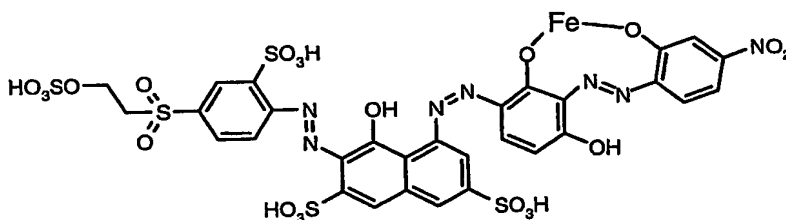
## 71

Beispiel Nr.	Dk <sup>1</sup>	Kk	Dk <sup>2</sup>	A
39d	DK2	KK3	DK17	A1
39e	DK4	KK3	DK17	A1
39f	DK4	KK3	DK12	A1
39g	DK4	KK3	DK56	A1
39h	DK5	KK3	DK9	A1
39i	DK5	KK3	DK10	A1
39j	DK5	KK3	DK12	A1
39k	DK5	KK3	DK17	A1
39l	DK5	KK3	DK19	A1
39m	DK5	KK3	DK27	A1
39n	DK5	KK3	DK28	A1
39o	DK5	KK3	DK30	A1
39p	DK5	KK3	DK32	A1
39q	DK5	KK3	DK35	A1
39r	DK5	KK3	DK41	A1
39s	DK5	KK3	DK46	A1
39t	DK5	KK3	DK47	A1
39u	DK5	KK3	DK58	A1
39v	DK5	KK3	DK12	A7
39z	DK5	KK3	DK17	A12
41a	DK1	KK3	DK17	A1
41b	DK1	KK3	DK5	A1
41c	DK1	KK3	DK10	A1
41d	DK2	KK3	DK17	A1
41e	DK4	KK3	DK17	A1
41f	DK4	KK3	DK12	A1
41g	DK4	KK3	DK56	A1
41h	DK5	KK3	DK9	A1
41i	DK5	KK3	DK10	A1
41j	DK5	KK3	DK12	A1
41k	DK5	KK3	DK17	A1
41l	DK5	KK3	DK19	A1
41m	DK5	KK3	DK27	A1
41n	DK5	KK3	DK28	A1
41o	DK5	KK3	DK30	A1
41p	DK5	KK3	DK32	A1
41q	DK5	KK3	DK35	A1
41r	DK5	KK3	DK41	A1
41s	DK5	KK3	DK46	A1

72

Beispiel Nr.	Dk <sup>1</sup>	Kk	Dk <sup>2</sup>	A
41t	DK5	KK3	DK47	A1
41u	DK5	KK3	DK58	A1

Beispiel 42a:

**Methode A:**

1) 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge bei einem pH-Wert >12 gelöst. Zu dieser Lösung wurde die diazotierte H-Säure innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter 10°C zugetropft, wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert oberhalb 9 hielt.

2) 1 mol 5-Nitro-2-aminophenol wurde in Eiswasser suspendiert, danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

3) 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,40-0,60 mol Eisen(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

**Methode B:**

1) 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und mit 1,1-1,5 mol Acetanhydrid acetyliert.

2) 1 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert und bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe

## 73

von Natriumkarbonat zwischen 4 und 7 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurde der pH-Wert durch Zugabe von 21 gew.-%iger Salzsäure unter 1 gestellt und die Reaktionsmischung wurde auf 85-95°C erhitzt. Hierdurch wurde die Acetylgruppe abgespalten.

5

3) Das in Schritt 2) erhaltene Produkt wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und zu einer wässrigen Lösung von 1 mol Resorcin gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

10

4) 1 mol 5-Nitro-2-aminophenol wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und zu der in Schritt 3) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,40-0,60 mol Eisen(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

5

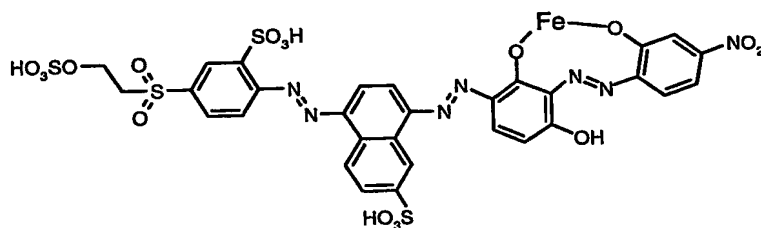
Beispiel 43a:

20

Die Umsetzung erfolgte nach den in Beispiel 42a beschriebenen Methoden mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Eisensalzen folgte.

Beispiel 44:

25



30

1) 1 mol Clevesäure-7 wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Gleichzeitig wurde 1 mol MSP im Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend zu der Lösung der Clevesäure-7 gegeben, wobei der pH-Wert unter 2 gehalten wurde.

35

2) Der in Schritt 1) erhaltene Produkt wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH < 1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zu einer wässrigen Lösung von 1 mol Resorcin zugegeben. Der

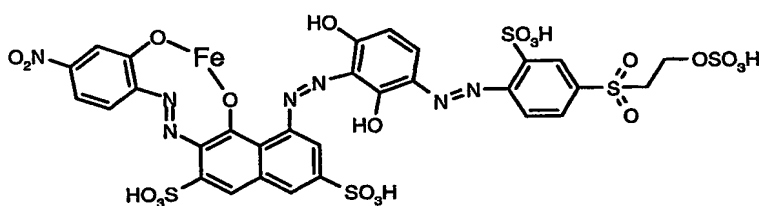
pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

3) 1 mol 5-Nitro-2-aminophenol wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^\circ\text{C}$  diazotiert und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der  $\text{pH}$ -Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,40-0,60 mol Eisen(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von  $\text{NaCl}$  ausgefällt und abgesaugt.

### Beispiel 45:

Die Umsetzung erfolgte nach der in Beispiel 44 beschriebene Methode mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Eisensalzen folgte.

### Beispiel 46a:



### Methode A:

1) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^\circ\text{C}$  diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung wurde das diazotierte MSP innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter  $10^\circ\text{C}$  zugetropft wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert zwischen 6 und 8 hielt.

2) 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^\circ\text{C}$  diazotiert und zu  
30 der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

35 3) 1 mol 5-Nitro-2-aminophenol wurde in Eiswasser suspendiert, danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert und anschließend zu der in Schritt 3) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,40-0,60 mol Eisen(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung

gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

#### Methode B:

5 1) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^\circ\text{C}$  diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Hierzu wurde das diazotierte MSP innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter  $10^\circ\text{C}$  zugetropft, wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert zwischen 6 und 8 hielt.

10

2) 1 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst und mit 1,1-1,5 mol Acetanhydrid acetyliert.

15

3) 1 mol 5-Nitro-2-aminophenol wurde in Eiswasser suspendiert, danach mit überschüssigem Natriumnitrit bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^\circ\text{C}$  diazotiert und zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von Natriumkarbonat zwischen 4 und 7 gehalten. Nach beendeter Kupplung wurde der pH-Wert durch Zugabe von 21 gew.-%iger Salzsäure unter 1 gestellt und die Reaktionsmischung wurde auf  $85-95^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei die Acetylgruppe abgespalten wurde.

20

25

4) Das in Schritt 3) erhaltene Produkt wurde bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^\circ\text{C}$  mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde 0,40-0,60 mol Eisen(III)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

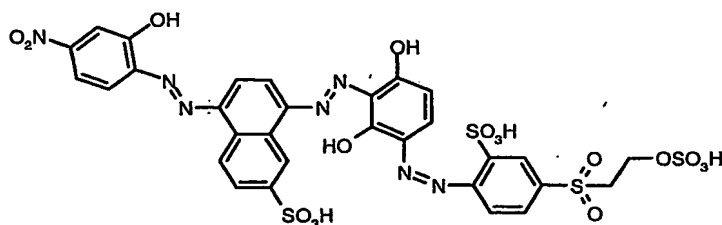
30

#### Beispiel 47a:

Die Umsetzung erfolgte nach den in Beispiel 46a beschriebenen Methoden mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Eisensalzen folgte.

#### Beispiel 48:

35



1) 1 Mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Hierzu wurde die diazotierte MSP innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter  $10^{\circ}\text{C}$  zugetropft, wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert zwischen 6 und 8 hielt.

2) 1 mol 5-Nitro-2-aminophenol wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert und zu einer 25 gew.-%iger Natronlauge Lösung von 1 mol Clevesäure-7 zugegeben, wobei der pH-Wert unter 2 gehalten wurde.

3) Das in Schritt 2) erhaltene Produkt wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert und anschließend wurde zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

In zu den Beispielen 42a, 44 und 46a analoger Weise können die Metallkomplexe von Farbstoffen der allgemeinen Formel  $\text{Dk}^1\text{-N=N-Napht-N=N-Kk-N=N-Dk}^2$  erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel I mit  $\text{P} = \text{Napht}$ ,  $p = 1$  und  $m = 1$ ), worin  $\text{Dk}^1$  und  $\text{Dk}^2$  entweder für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 bis DK41 oder DK58 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $\text{Dk}^1$  oder  $\text{Dk}^2$  für einen Rest der Formel A steht, Kk für einen von Kk2 oder Kk3 abgeleiteten bivalenten Rest steht und Napht ein bivalenter Rest der Formeln II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 oder II-16 ist. Beispiele hierfür sind in der Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12

Beispiel Nr.	$\text{Dk}^1$	Napht	Kk	$\text{Dk}^2$	Me
42a	A1	DK44	Kk3	DK1	Fe
42b	A1	DK44	Kk3	DK4	Cu
42c	A1	DK44	Kk3	DK5	Fe
42d	A7	DK44	Kk3	DK5	Fe
42e	A1	DK44	Kk3	DK40	Fe
42f	A1	DK44	Kk3	DK58	Cr
42g	A1	DK57	Kk3	DK5	Fe
42h	DK1	DK44	Kk3	A1	Fe
42i	DK2	DK44	Kk3	A1	Fe

Beispiel Nr.	Dk <sup>1</sup>	Napht	Kk	Dk <sup>2</sup>	Me
42j	DK4	DK44	Kk3	A1	Fe
42k	DK5	DK44	Kk3	A1	Fe
42l	DK27	DK44	Kk3	A1	Fe
42m	DK41	DK44	Kk3	A1	Fe
42n	A3	DK44	Kk3	DK5	Fe
42o	A9	DK44	Kk3	DK40	Fe
46a	DK1	DK44	Kk3	A1	Fe
46b	DK2	DK44	Kk3	A1	Fe
46c	DK4	DK44	Kk3	A1	Fe
46d	DK5	DK44	Kk3	A1	Fe
46e	DK27	DK44	Kk3	A1	Fe
46f	DK41	DK44	Kk3	A1	Fe
46g	A1	DK44	Kk3	DK1	Fe
46h	A1	DK44	Kk3	DK4	Cu
46i	A1	DK44	Kk3	DK5	Fe
46j	A7	DK44	Kk3	DK5	Fe
46k	A1	DK44	Kk3	DK40	Fe
46l	A1	DK44	Kk3	DK58	Cr
46m	A1	DK57	Kk3	DK5	Fe

5 In zu den Beispielen 43a, 45, 47a und 48 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $\text{Dk}^1\text{-N=N-Napht-N=N-Kk-N=N-Dk}^2$  erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel I mit  $\text{P} = \text{Napht}$ ,  $p = 1$  und  $m = 1$ ), worin  $\text{Dk}^1$  und  $\text{Dk}^2$  für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK59 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $\text{Dk}^1$  oder  $\text{Dk}^2$  für einen Rest der Formel A steht, Kk für einen von Kk2, Kk3, Kk5, Kk49 oder Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest steht und Napht ein bivalenter Rest der Formeln II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 oder II-16 ist. Beispiele hierfür sind in Tabelle 13 angegeben.

10

Tabelle 13

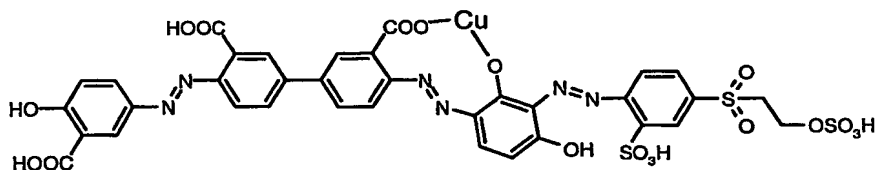
Beispiel Nr.	Dk <sup>1</sup>	Napht	Kk	Dk <sup>2</sup>
43a	A1	DK44	Kk3	DK1
43b	A1	DK44	Kk3	DK4
43c	A1	DK44	Kk3	DK5
43d	A7	DK44	Kk3	DK5
43e	A1	DK44	Kk3	DK9
43f	A1	DK44	Kk3	DK10
43g	A1	DK44	Kk3	DK12

## 78

Beispiel Nr.	Dk <sup>1</sup>	Napht	Kk	Dk <sup>2</sup>
43h	A1	DK44	Kk3	DK28
43i	A1	DK44	Kk3	DK32
43j	A1	DK44	Kk3	DK37
43k	A1	DK44	Kk3	DK40
43l	A1	DK44	Kk3	DK46
43m	A1	DK44	Kk3	DK58
43n	A1	DK57	Kk3	DK5
43o	DK1	DK44	Kk3	A1
43p	DK2	DK44	Kk3	A1
43q	DK4	DK44	Kk3	A1
43r	DK5	DK44	Kk3	A1
43s	DK8	DK44	Kk3	A1
43t	DK10	DK44	Kk3	A1
43u	DK12	DK44	Kk3	A1
43v	DK17	DK44	Kk3	A1
43z	DK27	DK44	Kk3	A1
43aa	DK28	DK44	Kk3	A1
43ab	DK32	DK44	Kk3	A1
43ac	DK41	DK44	Kk3	A1
43ad	DK46	DK44	Kk3	A1
43ae	DK47	DK44	Kk3	A1
43af	DK28	DK44	Kk3	A3
43ag	DK32	DK45	Kk3	A7
43ah	DK41	DK45	Kk3	A8
43ai	DK46	DK45	Kk3	A11
47a	DK1	DK44	Kk3	A1
47b	A1	DK44	Kk3	DK4
47c	A1	DK44	Kk3	DK5
47d	A7	DK44	Kk3	DK5
47e	A1	DK44	Kk3	DK9
47f	A1	DK44	Kk3	DK10
47g	A1	DK44	Kk3	DK12
47h	A1	DK44	Kk3	DK28
47i	A1	DK44	Kk3	DK32
47j	A1	DK44	Kk3	DK37
47k	A1	DK44	Kk3	DK40
47l	A1	DK44	Kk3	DK46
47m	A1	DK44	Kk3	DK58
47n	A1	DK57	Kk3	DK5

Beispiel Nr.	Dk <sup>1</sup>	Napht	Kk	Dk <sup>2</sup>
47o	A1	DK44	Kk3	DK1
47p	DK2	DK44	Kk3	A1
47q	DK4	DK44	Kk3	A1
47r	DK5	DK44	Kk3	A1
47s	DK8	DK44	Kk3	A1
47t	DK10	DK44	Kk3	A1
47u	DK12	DK44	Kk3	A1
47v	DK17	DK44	Kk3	A1
47z	DK27	DK44	Kk3	A1
47aa	DK28	DK44	Kk3	A1
47ab	DK32	DK44	Kk3	A1
47ac	DK41	DK44	Kk3	A1
47ad	DK46	DK44	Kk3	A1
47ae	DK47	DK44	Kk3	A1
47af	DK28	DK44	Kk3	A2
47ag	DK32	DK45	Kk3	A6
47ah	DK41	DK45	Kk3	A9
47ai	DK46	DK45	Kk3	A10

Beispiel 49a:



5

1) 1 mol 4,4'-Diaminobiphenyl-3,3'-Dicarbonsäure wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert und mit 1 mol Salycilsäure bei einem pH-Wert von 5 bis 11 umgesetzt.

10

2) 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge bei einem pH-Wert >12 gelöst. Zu dieser Lösung wurde das in Schritt 1) erhaltene Reaktionsprodukt innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter 10°C zugetropft, wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert oberhalb 9 hielt.

15

3) 1 Mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. Anschließend wurde der diazotierte MSP zu der in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert zwischen 5 und 8

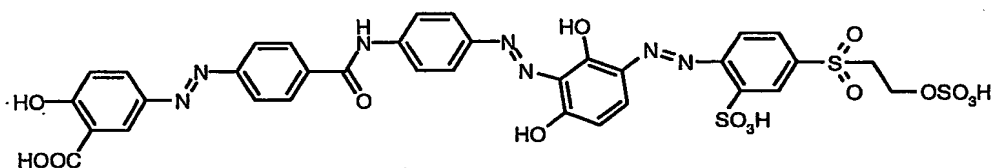
## 80

hielt. Nach beendeter Umsetzung wurde 1 mol Kupfer(II)-sulfat zu der Reaktionsmischung gegeben und 1 Stunde bei 70°C nachgerührt. Der Farbstoff wurde durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

## 5 Beispiel 50a:

Die Umsetzung erfolgte nach der in Beispiel 49a beschriebenen Methode mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Kupfersalzen folgte.

## 10 Beispiel 51:



1) 1 mol 4,4-Diaminobenzanilid wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert und mit 1 mol Salycilsäure bei einem pH-Wert von 5-11 umgesetzt.

2) 1 Mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert. 1 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Hierzu wurde die diazotierte MSP innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter 10°C zugetropft, wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert zwischen 6 und 8 hielt.

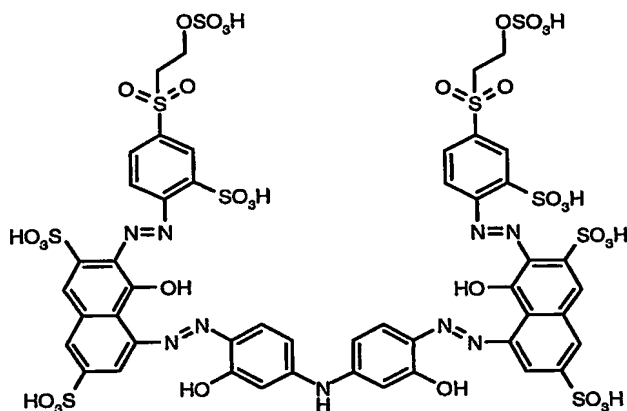
3) Das in Schritt 2) erhaltene Produkt wurde zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben, wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert zwischen 5 und 8 hielt. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

In zu den Beispielen 49a, 50a und 51 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $Kk^3-N=N-Tk-N=N-Kk^1-N=N-A$  und deren Metallkomplexe erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel XIV), worin  $Kk^3$  für einen von den Kupplungskomponenten  $Kk^1$  bis  $Kk^{48}$  abgeleiteten Rest oder für  $Dk^{42}$  bis  $Dk^{59}$  steht,  $Tk$  für einen von  $Tk^1$  bis  $Tk^{20}$  abgeleiteten bivalenten Rest steht,  $Kk^1$  für einen von  $Kk^2$ ,  $Kk^3$ ,  $Kk^5$ ,  $Kk^{49}$  oder  $Kk^{50}$  abgeleiteten bivalenten Rest steht und  $A$  einen der Reste  $A^1$  bis  $A^{12}$  bedeutet. Beispiele hierfür sind in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14:

Beispiel Nr.	Kk <sup>3</sup>	Tk	Kk <sup>1</sup>	A	Me
49a	Kk1	Tk11	Kk3	A1	Cu
49b	Kk40	Tk11	Kk3	A1	Cu
49c	Dk46	Tk8	Kk3	A1	Cu
50a	DK44	Tk16	Kk3	A1	
50b	DK44	Tk18	Kk3	A1	
50c	Kk39	Tk18	Kk3	A1	

Beispiel 52a:



1) 2 mol H-Säure wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und zu einer wässrigen Lösung von 1 mol 3,3'-Dihydroxydiphenylamin gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 10 gehalten.

2) 2 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3-8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

In zu Beispiel 52a analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $Dk^1-N=N-P-N=N-Kk^1-N=N-R-N=N-Dk^2$  und deren Metallkomplexe erhalten werden (Farbstoffe der allgemeinen Formel XV), worin  $Dk^1$  und  $Dk^2$  für einen von den Diazo-komponenten DK1 bis DK59 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $Dk^1$  oder  $Dk^2$  für einen Rest der Formel A steht, Kk für einen von Kk2, Kk3, Kk5, Kk49 oder Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest steht und P

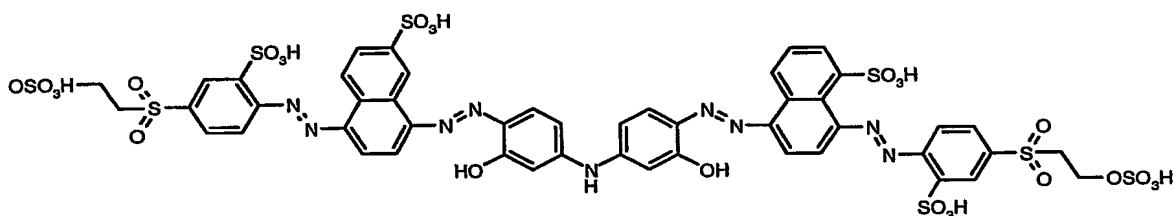
## 82

und R jeweils für einen bivalenten Rest der Formeln II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11 und II-13 abgeleiteten zweiwertigen Rest stehen. Beispiele hierfür sind in Tabelle 15 angegeben.

5 Tabelle 15:

Beispiel Nr.	DK <sup>1</sup>	P	Kk <sup>1</sup>	R	DK <sup>2</sup>	Metall
52a	A1	DK44	Kk50	DK44	A1	
52b	A1	DK44	Kk50	DK44	A1	Cu
52c	A1	DK44	Kk50	DK44	A1	Co
52d	A1	DK44	Kk49	DK44	A1	Cu
52e	A1	DK44	Kk49	DK44	A1	Co

Beispiel 53a:



10

1) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und zu einer alkalischen Lösung von 1 mol Clevesäure-7 gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

15

2) 1 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und zu einer alkalischen Lösung von 1 mol 8-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure (Dk56) gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

20

3) Das in Schritt 1) erhaltene Produkt wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und innerhalb von 30 Minuten zu einer alkalischen Lösung von 1 mol 3,3'-Dihydroxydiphenylamine gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten.

25

4) Das in Schritt 2) erhaltene Produkt wurde bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und zu der in Schritt 3) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben, wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger

30

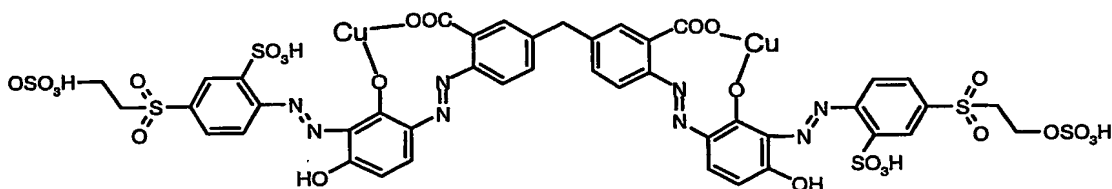
Natronlauge den pH-Wert zwischen 5 und 8 hielt. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

- In zu Beispiel 53a analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $Dk^1-N=N-P-N=N-Kk^1-N=N-R-N=N-Dk^2$  und deren Metallkomplexe erhalten werden (Farbstoffe der allgemeinen Formel XV), worin  $Dk^1$  und  $Dk^2$  für einen von den Diazo-komponenten DK1 bis DK59 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $Dk^1$  oder  $Dk^2$  für einen Rest der Formel A steht, Kk für einen von Kk2, Kk3, Kk5, Kk49 oder Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest steht und P und R jeweils für einen bivalenten Rest der Formeln II-15 oder II-16 oder für einen von den Diazokomponenten DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK22 bis DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, oder DK39 abgeleiteten zweiwertigen Rest stehen. Beispiele hierfür sind in Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 16:

Beispiel Nr.	$Dk^1$	P	$Kk^1$	R	$Dk^2$	Metall
53a	A1	DK46	Kk50	DK56	A1	
53b	A1	DK4	Kk49	DK46	A1	Cu
53c	A1	DK4	Kk49	DK46	A1	Co
53d	A1	DK4	Kk50	DK46	A1	Cu

Beispiel 54:



- 1) 2 mol Anthranilsäure wurde in Schwefelsäure (96%) bei einer Temperatur von 70-80°C gelöst und mit 0,5-0,6 mol Formaldehyd umgesetzt. Nach 2 Stunden bei 70-80°C wurde die Reaktionsmischung durch Zugabe von Eis auf etwa 0°C gekühlt und das erhaltene Produkt mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C tetrazotiert. 1,8-2,2 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge bei einem pH-Wert > 12 gelöst und zu dieser Lösung wurde die tetrazotierte Verbindung innerhalb von 30 Minuten bei einer Temperatur von unter 5°C zugetropft, wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert oberhalb 8 hielt.

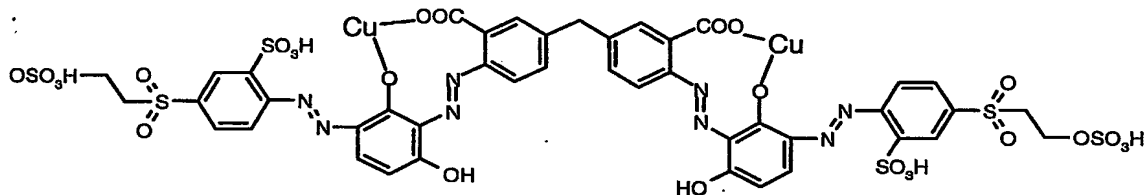
## 84

2) 2 mol MSP wurde in Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert und zu der in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde die Reaktionslösung auf  $80^{\circ}\text{C}$  erwärmt und 2 mol  $\text{CuSO}_4$  zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Reaktionsmischung eingedampft wobei man den komplexierten Farbstoff erhielt.

## Beispiel 55:

Die Umsetzung erfolgte nach der in Beispiel 54 beschriebenen Methode mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Kupfersalzen folgte.

## Beispiel 56:



1) 2 mol Anthranilsäure wurde in Schwefelsäure (96%) bei einer Temperatur von  $70-80^{\circ}\text{C}$  gelöst und mit 0,5-0,6 mol Formaldehyd umgesetzt. Nach 2 Stunden bei  $70-80^{\circ}\text{C}$  wurde die Reaktionsmischung durch Zugabe von Eis auf etwa  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt und das erhaltene Produkt mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  tetrazotiert.

2) 2 mol MSP wurde im Eiswasser suspendiert, mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei  $\text{pH} < 1$  und einer Temperatur von  $0-5^{\circ}\text{C}$  diazotiert. 2 mol Resorcin wurde in 50 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Hierzu tropfte man das diazotierte MSP innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von unter  $10^{\circ}\text{C}$ , wobei man durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge den pH-Wert zwischen 6 und 8 hielt.

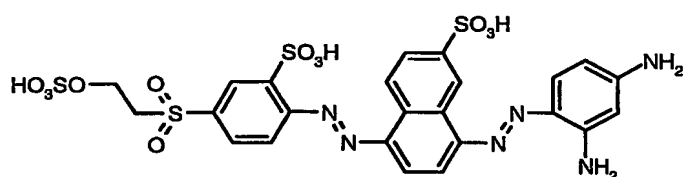
3) Die in Schritt 1) erhaltene Reaktionsmischung wurde in die in Schritt 2) erhaltenen Reaktionsmischung gegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 10 gew.-%iger Natronlauge zwischen 3 und 8 gehalten. Nach beendeter Umsetzung wurde die Reaktionslösung auf  $80^{\circ}\text{C}$  erwärmt und man gab 2 mol  $\text{CuSO}_4$  zu. Anschließend wurde die erhaltene Reaktionsmischung zur Trockne eingengt, wobei man den komplexierten Farbstoff erhielt.

## Beispiel 57:

Die Umsetzung erfolgte nach der in Beispiel 56a beschriebenen Methode mit dem Unterschied, dass keine Umsetzung mit Kupfersalzen folgte.

- 5 In zu den Beispielen 54 und 56 analoger Weise können die Metallkomplexe der Farbstoffe der allgemeinen Formel  $Dk^1-N=N-Kk^1-N=N-Tk^1-N=N-Kk^2-N=N-Dk^2$  erhalten werden (Farbstoffe der allgemeinen Formel IV), worin  $Dk^1$  und  $Dk^2$  für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK59 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $Dk^1$  oder  $Dk^2$  für einen Rest der Formel A steht
- 10  $Tk^1$  für einen von Tk3, Tk4, Tk8 bis Tk11, Tk14, Tk16 oder Tk19 abgeleiteten bivalenten Rest steht, und  $Kk^1$  sowie  $Kk^2$  unabhängig voneinander für einen von Kk2, Kk3, Kk5, Kk49 oder Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest oder für einen bivalenten Rest der Formeln II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 oder II-14 stehen.
- 15 In zu den Beispielen 55 und 57 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel  $Dk^1-N=N-Kk^1-N=N-Tk^1-N=N-Kk^2-N=N-Dk^2$  erhalten werden (Farbstoffe der allgemeinen Formel IV), worin  $Dk^1$  und  $Dk^2$  für einen von den Diazokomponenten DK1 bis DK59 oder für einen von A1 bis A12 abgeleiteten Rest stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $Dk^1$  oder  $Dk^2$  für einen Rest der Formel A,  $Tk^1$  für einen von Tk1 bis
- 20 Tk20 abgeleiteten bivalenten Rest steht, und  $Kk^1$  sowie  $Kk^2$  unabhängig voneinander für einen von Kk2, Kk3, Kk5, Kk49 oder Kk50 abgeleiteten bivalenten Rest oder für einen bivalenten Rest der Formeln II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 oder II-14 stehen.

Beispiel 58:



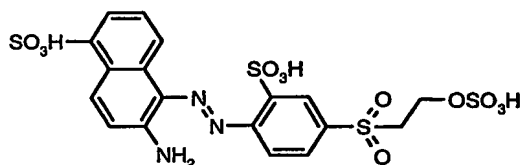
- 25 1) 1 mol Clevesäure-7 wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Gleichzeitig wurde 1 mol MSP in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend zu der
- 30 Lösung der Clevesäure-7 gegeben, wobei der pH-Wert unter 2 gehalten wurde.
- 2) Das in Schritt 1) erhaltene Produkt wurde mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend mit 1
- 35 mol Metamin bei einem pH-Wert von 3-8 umgesetzt. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstoff durch Zugabe von NaCl ausgefällt und abgesaugt.

In zu Beispiel 58 analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel A-N=N-Napht-N=N-Kk erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel I mit P = Napht, p = 1 und m = 0), worin Napht für einen von den DK42 bis DK59 abgeleiteten Rest steht, Kk für einen von Kk1 bis Kk48 abgeleiteten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Beispiele hierfür sind in Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 17:

Beispiel Nr.	A	Napht	Kk
58a	A1	Dk46	Kk5
58b	A1	Dk46	Kk27
58c	A1	Dk44	Kk27

10 Beispiel 59a:



15 1 mol Clevesäure-7 wurde in 25 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Gleichzeitig wurde 1 mol MSP in Eiswasser suspendiert und mit überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure bei pH<1 und einer Temperatur von 0-5°C diazotiert und anschließend zu der Lösung der Clevesäure-7 gegeben, wobei der pH-Wert unter 2 gehalten wurde. Nach beendeter Umsetzung wurde der Farbstofflösung sprühgetrocknet.

20 In zu Beispiel 59a analoger Weise können die Farbstoffe der allgemeinen Formel A-N=N-Kk erhalten werden (= Farbstoffe der allgemeinen Formel I mit p = m = 0), worin Kk für einen von Kk1 bis Kk48 oder DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 bis DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, DK39, oder Dk42 bis Dk59 abgeleiteten Rest steht und A einen der Reste A1 bis A12 bedeutet. Abhängig vom pH-Wert der Reaktion, kann die Kupplung des Rest A-N=N- sowohl in ortho-Position zur Hydroxylgruppe als auch in ortho-Position zur Aminogruppe in Dk42 bis Dk57 und in Dk59 erfolgen. Beispiele hierfür sind in Tabelle 18 angegeben.

Tabelle 18:

Beispiel Nr.	A	Napht
59a	A1	DK47
59b	A1	Kk32

Beispiel Nr.	A	Napht
59c	A1	DK44
59d	A1	Kk15
59e	A1	DK42
59f	A7	DK42
59g	A7	DK47
59h	A7	Kk46
59i	A7	DK52
59j	A4	DK52
59k	A4	DK47

#### Färbevorschriften:

- 5 Alle Angaben in Teilen sind als Gewichtsteile zu verstehen.

Die Fixierausbeute wurde qualitativ mittels HPLC- und quantitativ mittels UV-VIS-spektroskopische Untersuchung der Färbeflotte bestimmt. Hierzug werden 5 ml Proben nach der Färbung (pH <7), nach 60 min, 120 min, 180 min Fixierung (pH >7) und von  
 10 jede Waschwasserflotte genommen und mit 1 ml Ameisensäurelösung auf pH 3-4 gestellt. Die Proben wurden mittels HPLC auf Farbstoff und seine Hydrolyseprodukte hin untersucht. Die Untersuchung erfolgte an HPLC Säulen Nucleodur C18 Gravity 3µ, CC70/2 und Hypersil 120-5 ODS, CC100/2 von der Firma Macherey-Nagel. Als Eluenten dienten Acetonitril / Puffer (1,6 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, 6 g Dikaliumhydrogenphosphat – trihydrat in 1 L Wasser).  
 15

Die Bestimmung der Echtheiten erfolgte nach den folgenden, international anerkannten Normen:

- 20 Schweißechtheit: in Anlehnung an Veslic C4260  
 Waschechtheit: in Anlehnung an DIN EN ISO 15703  
 Migrationsechtheit: in Anlehnung an DIN EN ISO 15701, sowie durch 16 h Lagern bei 85 °C in einer Feuchte von 95 % unter ansonsten analogen Bedingungen zu DIN EN ISO 15701  
 25 Reibechtheit: in Anlehnung an DIN EN ISO 105 - X12 (Crockmeter, Reibung mit Baumwollgewebe) sowie in Anlehnung an DIN EN ISO 11640 (Veslic, Reibung mit Filz)

#### Färbevorschrift 1:

- 30 a) Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,1 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser, 2

## 88

Teilen eines Dispergiermittels und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 2d 60 Minuten bei pH 4,4 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 100 Teilen 15%-ige Sodalösung wurde bei 40°C der pH-Wert zwischen 10,0 und 10,2 zur Fixierung des Farbstoffs 60 Minuten lang unter Walken gehalten. Anschließend folgte 6 mal eine 10 minütige Waschoption in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,7 eingestellt.

b) Das derart gefärbte Leder wurde in einer frisch angesetzten Flotte aus 100 Teilen Wasser, 2 Teilen Polymergerbstoff und 2 Teilen eines naturbasierten Fettlickers 30 Minuten bei 35°C nachgegerbt. Anschließend gab man zur Flotte 15 Teile eines flüssigen, synthetischen Gerbstoffs, 6 Teile Polymergerbstoff, 10 Teile Tara (Vegetabilgerbstoff) und walkte 120 Minuten. Anschließend wurde das Leder in der gleichen Flotte mit 8 Teilen eines fischölbasierten Fettlickers sowie 2 Teilen eines lecitinbasierten Fettlickers durch 2 stündiges Walken bei 35 °C gefettet. Schließlich säuerte man mit 2 Teilen konzentrierter Ameisensäure auf pH 3,6 ab und walkte zweimal 10 Minuten und einmal 30 Minuten. Das gefärbte, nachgegerbte und gefettete Leder wurde noch mit 15°C kalten Wasser 10 Minuten gespült und anschließend ausgereckt, über Nacht bei Raumtemperatur hängegetrocknet, konditioniert, gestollt und gespannt.

Es wurde eine brillantes farbtiefes rotes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

## Färbevorschrift 2 :

a) Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,1 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 2a 60 Minuten bei pH 4,4 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 15 Teilen festem Soda wurde bei 40°C der pH-Wert bei 10,0 zur Fixierung des Farbstoffs 60 Minuten lang unter Walken gehalten. Anschließend folgte 4 mal eine 10 minütige Waschoption in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,7 eingestellt. Anschließend wurde wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben fortgefahren.

Es wurde eine brillantes farbtiefes rotes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

## Färbevorschrift 3:

a) Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,1 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser, 2

Teilen eines Dispergiermittels und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 24 60 Minuten bei pH 4,4 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 100 Teilen 15-%ige Sodalösung wurde bei 50°C der pH-Wert bei 10,0 zur Fixierung des Farbstoffs 60 Minuten lang unter Walken gehalten. Anschließend folgte 4 mal eine 10 minütige Waschope-  
5 ration in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,7 eingestellt. Anschließend wurde wie in Färbervorschrift 1 unter b) beschrieben fortgefahren.

Es wurde eine brillantes farbtiefes rotes Leder erhalten, das über hervorragende  
10 Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

#### Färbevorschrift 4:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,1 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten  
15 Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 58a 60 Minuten bei pH 4,4 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 100 Teilen 15-%ige Sodalösung wurde bei 40°C der pH-Wert bei 10,0 zur Fixierung des Farbstoffs 90 Minuten  
20 lang unter Walken gehalten. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschope-  
ration in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,7 eingestellt. Anschließend wurde wie in Färbervorschrift 1 unter b) beschrieben fortgefahren.

Es wurde eine brillantes farbtiefes rotes Leder erhalten, das über hervorragende  
25 Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

#### Färbevorschrift 5:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,1 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten  
30 Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 58b 60 Minuten bei pH 4,4 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 100 Teilen 15-%ige Sodalösung wurde bei 40°C der pH-Wert bei 10,0 zur Fixierung des Farbstoffs 60 Minuten  
35 lang unter Walken gehalten. Gleichzeitig mit der Sodalösungzugabe wurde in 3 Portio-  
nen insgesamt 15 Teile Glaubersalz zugesetzt. Anschließend folgte 5 mal eine 10 minütige Waschope-  
ration in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,7 eingestellt. Anschließend wurde wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben fortgefahren.

Es wurde eine brillantes farbtiefes rotes Leder erhalten, das über hervorragende  
40 Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

**Färbevorschrift 6:**

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 59a 60 Minuten bei pH 4,1 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 100 Teilen eines Borax-Puffers wurde bei 40°C der pH im Bereich 7,9 und 9,0 zur Fixierung des Farbstoffs 180 Minuten lang unter Walken gehalten. Anschließend folgte 5 mal eine 10 minütige Waschoption in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,6 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,3 eingestellt. Anschließend wurde wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben fortgefahren.

Es wurde eine brillantes farbtiefes rotes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

**Färbevorschrift 7:**

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 59e 60 Minuten bei pH 4,1 und 30°C gefärbt. Durch einmalige Zugabe von 30 Teilen einer 15%-igen Soda-lösung wurde bei 40°C der pH im Bereich 9,4 – 9,9 zur Fixierung des Farbstoffs 180 Minuten lang unter Walken gehalten. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoption in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,5 eingestellt. Anschließend wurde wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben fortgefahren.

Es wurde eine brillantes farbtiefes rotes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

**Färbevorschrift 8:**

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 2b 60 Minuten bei pH 4,1 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 100 Teilen eines Borax-Puffers wurde bei 40°C der pH im Bereich 8,0 und 9,0 zur Fixierung des Farbstoffs 180 Minuten lang unter Walken gehalten. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoption in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und

## 91

0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,5 eingestellt. Anschließend wurde wie in Färbvorschrift 1 unter b) beschrieben fortgefahren.

- 5 Es wurde ein farbtiefes blaues Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

## Färbvorschrift 9:

- Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 2k 30 Minuten bei pH 4,2 und 30°C gefärbt. Durch einmalige Zugabe von 30 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde bei 40°C der pH im Bereich 9,4 – 9,9 zur Fixierung des Farbstoffs 180 Minuten lang unter Walken gehalten. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,8 eingestellt. Anschließend wurde wie in Färbvorschrift 1 unter b) beschrieben fortgefahren.

- 20 Es wurde ein farbtiefes blaues Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

## Färbvorschrift 10:

- Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 100 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 11a 30 Minuten bei pH 4,2 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 20 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde bei 40°C der pH im Bereich 8,6 – 9,3 zur Fixierung des Farbstoffs 180 Minuten lang unter Walken gehalten. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,8 eingestellt. Anschließend wurde wie in Färbvorschrift 1 unter b) beschrieben fortgefahren.

- 35 Es wurde ein farbtiefes bordeaux-farbenes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

## Färbvorschrift 11:

- Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 12ae 45 Minuten bei

pH 4,3 und 30°Cgefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 40 Teilen einer 7%-igen Natriumbicarbonatlösung wurde bei 40°C der pH im Bereich 7,3 – 8,2 zur Fixierung des Farbstoffs 240 Minuten lang unter Walken gehalten. Anschließend folgte 6 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,2 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 3,9 eingestellt. Anschließend wurde wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben fortgefahren.

Es wurde ein brillantes farbtiefes blaues Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

#### Färbevorschrift 12:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 13c 30 Minuten bei pH 4,1 und 30°Cgefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 40 Teilen einer 7%-igen Natriumbicarbonatlösung wurde zur Fixierung der pH bei 7,9 - 8,1 eingestellt und 60 Minuten lang gewalkt, anschließend wurde in drei Portionen 15 Teile Glaubersalz zugesetzt und weitere 120 Minuten bei pH 8,1 – 9,0 gewalkt. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,0 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 3,8 eingestellt. Anschließend wurde wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben fortgefahren.

Es wurde ein farbtiefes dunkelgrünes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

#### Färbevorschrift 13:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 12n 45 Minuten bei pH 4,2 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 20 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde zur Fixierung der pH zwischen 8,4 - 9,2 eingestellt und 120 Minuten lang gewalkt. Anschließend folgte 2 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,1 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 3,9 eingestellt. Anschließend wurde wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben fortgefahren.

Es wurde ein schwarzes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß- und Migrationsechtheit verfügt.

**Färbevorschrift 14:**

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser, 2  
5 Teilen eines Dispergiermittels und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 13i 60 Minuten bei pH 4,2 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 21 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde zur Fixierung der pH zwischen 8,8 - 9,3 eingestellt und 180 Minuten lang gewalkt. Anschließend folgte 6 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200  
10 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,5 eingestellt. Anschließend wurde wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben fortgefahren.

Es wurde ein farbtiefes dunkelgrünes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

**Färbevorschrift 15:**

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser  
20 und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 59e 60 Minuten bei pH 4,1 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 21 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde zur Fixierung der pH zwischen 8,8 - 9,3 eingestellt und 180 Minuten lang gewalkt. Anschließend folgte 6 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch  
25 Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,5 eingestellt. Anschließend wurde wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben fortgefahren.

Es wurde ein brillante farbtiefes rotes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

**Färbevorschrift 16:**

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise chromgegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,8 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser und 0,1 Teilen Ameisensäure gefüllten Wackerfass 10 Minuten bei 35°C gewaschen und an-  
35 schließend in einer aus 100 Teilen Wasser, 2 Teilen Natriumformiat, 1 Teil Natriumacetat, 0,5 Teil Natriumbicarbonat und 1 Teil eines Dispergiermittels bestehenden Flotte 120 Minuten bei 35°C neutralisiert. Die Entsäuerungsflotte hatte dann einen pH-Wert von 5,0. Danach wurde das Leder mit 200 Teilen Wasser 10 Minuten bei 35°C gewaschen. Das derart neutralisierte Leder wurde in einer frisch angesetzten Flotte aus 30  
40 Teilen Wasser und 2 Teilen eines Polymergerbstoffs 30 Minuten bei 30°C nachgegerbt. Anschließend versetzte man die Flotte mit 2 Teilen eines hydrophobierenden Fet-

tungsmittels. Nach einer Walkzeit von weiteren 30 Minuten setzte man 5 Teile eines Sulfongerbstoffs und 4 Teile eines Harzgerbstoffs zu und es wurde weitere 60 Minuten gewalkt. Schließlich säuert man mit 0,5 % Ameisensäure auf pH 4,0 ab und walkte einmal 10 Minuten und einmal 30 Minuten.

5

In einer frisch angesetzten Flotte aus 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels, 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 59f und 0,2 Teilen Natriumbicarbonat wurde 90 Minuten bei pH 4,8 und 35°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 40 Teilen einer 15%-igen Sodälösung wurde zur Fixierung der pH zwischen 9,0 - 9,3 eingestellt und 180 Minuten lang bei 40°C gewalkt. Anschließend folgte 6 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,5 eingestellt.

10

In neuer Flotte, bestehend aus 100 Teilen Wasser, 4,5 Teilen eines Mischlicker (Basis sulfitiertes Fischöl und synthetisches Öl), 0,5 Teilen eines lanolinbasierten Lickers wurde das Leder durch 40 minütiges Walken bei 55°C gefettet. Anschließend säuerte man mit 1,5 Teilen konzentrierte Ameisensäure auf pH 3,5 ab und walkt 40 Minuten. Das gefärbte und gefettete Leder wurde noch mit 15°C kaltem Wasser 10 Minuten gespült und anschließend ausgereckt, über Nacht bei Raumtemperatur hängegetrocknet, konditioniert, gestollt und gespannt.

15

20

Es wurde ein brillante farbtiefes rotes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

25 Färbevorschrift 17:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise chromgegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,8 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser und 0,1 Teilen Ameisensäure gefüllten Wackerfass 10 Minuten bei 35°C gewaschen und anschließend in einer aus 100 Teilen Wasser, 2 Teilen Natriumformiat, 1 Teil Natriumacetat, 1,5 Teil Natriumbicarbonat und 1 Teil eines Dispergiermittels bestehenden Flotte 120 Minuten bei 35°C neutralisiert. Danach wies die Entsäuerungsflotte einen pH-Wert von 6,3 auf. Anschließend wurde mit 200 Teilen Wasser 10 Minuten bei 35°C gewaschen.

30

in einer frisch angesetzten Flotte aus 150 Teilen Wasser und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 35g wurde 60 Minuten bei pH 5,6 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 13 Teilen einer 15%-igen Sodälösung stellte man den pH-Wert der Flotte zwischen 8,5 - 9,1 ein und walkte 180 Minuten bei 40°C. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,5 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,8 eingestellt.

40

## 95

Das derart gefärbte Leder wurde in einer frisch angesetzten Flotte aus 30 Teilen Wasser und 2 Teilen eines Polymergerbstoffs 30 Minuten bei 30°C nachgegerbt. Anschließend versetzte man die Flotte mit 2 Teilen eines hydrophobierenden Fettungsmittels. Nach einer Walkzeit von weiteren 30 Minuten wurden 5 Teile eines Sulfongerbstoffs und 4 Teile eines Harzgerbstoffs zugesetzt und weitere 60 Minuten gewalkt. Schließlich säuert man mit 0,5 Teilen Ameisensäure auf pH 4,4 ab und walkte einmal 10 Minuten und einmal 30 Minuten. Nach einer 10 minütigen Waschoperation mit 100 Teilen Wasser wurde das Leder in neuer Flotte bestehend aus 100 Teilen Wasser, 4,5 Teilen eines Mischlickers (Basis sulfitiertes Fischöl und synthetisches Öl), 0,5 Teilen eines lanolinbasierten Lickers durch 40 minütiges Walken bei 55°C gefettet. Anschließend säuerte man mit 1,5 Teilen konzentrierte Ameisensäure auf pH 3,5 ab und walkt 40 Minuten. Das gefärbte und gefettete Leder wurde noch mit 15°C kaltem Wasser 10 Minuten gespült und anschließend ausgereckt, über Nacht bei Raumtemperatur hänggetrocknet, konditioniert, gestollt und gespannt.

Es wurde ein farbtiefes braunes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

## Färbevorschrift 18:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise chromgegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,8 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser und 0,1 Teilen Ameisensäure gefüllten Wackerfass 10 Minuten bei 35°C gewaschen und anschließend in einer aus 100 Teilen Wasser, 2 Teilen Natriumformiat, 1 Teil Natriumacetat, 1,5 Teil Natriumbicarbonat und 1 Teil eines Dispergiermittels bestehenden Flotte 120 Minuten bei 35°C neutralisiert. Danach wies die Entsäuerungsflotte einen pH-Wert von 6,5 auf. Anschließend wurde mit 200 Teilen Wasser 10 Minuten bei 35°C gewaschen.

In einer frisch angesetzten Flotte aus 150 Teilen Wasser und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 35h wurde 45 Minuten bei pH 5,9 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 15 Teilen einer 15%-igen Sodalösung stellte man den pH-Wert der Flotte zwischen 8,8 - 9,6 ein und walkte 120 Minuten bei 50°C. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,5 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 5,1 eingestellt.

Das derart gefärbte Leder wurde in einer frisch angesetzten Flotte aus 30 Teilen Wasser und 2 Teilen eines Polymergerbstoffs 30 Minuten bei 30°C nachgegerbt. Anschließend versetzte man die Flotte mit 2 Teilen eines hydrophobierenden Fettungsmittels. Nach einer Walkzeit von weiteren 30 Minuten wurden 5 Teile eines Sulfongerbstoffs und 4 Teile eines Harzgerbstoffs zugesetzt und weitere 60 Minuten gewalkt. Schließlich säuert man mit 1,0 Teilen Ameisensäure auf pH 4,1 ab und walkte einmal 10 Minuten.

ten und einmal 30 Minuten. Nach einer 10 minütigen Waschoption mit 200 Teilen Wasser wurde das Leder in neuer Flotte bestehend aus 100 Teilen Wasser, 4,5 Teilen eines Mischlicker (Basis sulfitiertes Fischöl und synthetisches Öl), 0,5 Teilen eines lanolinbasierten Lickers durch 40 minütiges Walken bei 55°C gefettet. Anschließend säuerte man mit 1,5 Teilen konzentrierte Ameisensäure auf pH 3,3 ab und walkt 40 Minuten. Das gefärbte und gefettete Leder wurde noch mit 15°C kaltem Wasser 10 Minuten gespült und anschließend ausgereckt, über Nacht bei Raumtemperatur hängetrocknet, konditioniert, gestollt und gespannt.

Es wurde ein farbtiefes dunkelbraunes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

#### Färbevorschrift 19:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise chromgegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,8 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser und 0,1 Teilen Ameisensäure gefüllten Wackerfass 10 Minuten bei 35°C gewaschen und anschließend in einer aus 100 Teilen Wasser, 2 Teilen Natriumformiat, 1 Teil Natriumacetat, 1,5 Teil Natriumbicarbonat und 1 Teil eines Dispergiermittels bestehenden Flotte 120 Minuten bei 35°C neutralisiert. Die Entsäuerungsflotte wies dann einen pH-Wert von 6,6 auf. Danach wurde mit 200 Teilen Wasser 10 Minuten bei 35°C gewaschen.

In einer frisch angesetzten Flotte aus 150 Teilen Wasser und 5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 12a wurde 60 Minuten bei pH 6,0 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 18 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde der pH-Wert der Flotte zwischen 8,8 - 9,8 eingestellt. Anschließend wurde 120 Minuten bei 50°C gewalkt. Anschließend folgte 2 mal eine 10 minütige Waschoption in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,5 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 5,0 eingestellt.

Das derart gefärbte Leder wurde in einer frisch angesetzten Flotte aus 30 Teilen Wasser und 2 Teilen eines Polymergerbstoffs 30 Minuten bei 30°C nachgerbt. Anschließend versetzte man die Flotte mit 2 Teilen eines hydrophobierenden Fettungsmittels. Nach einer Walkzeit von weiteren 30 Minuten wurden 5 Teile eines Sulfongerbstoffs und 4 Teile eines Harzgerbstoffs zugesetzt und weitere 60 Minuten gewalkt. Schließlich säuert man mit 1,0 Teilen Ameisensäure auf pH 4,1 ab und walkte einmal 10 Minuten, einmal 30 und zweimal 20 Minuten. Nach einer 10 minütigen Waschoption mit 200 Teilen Wasser wurde das Leder in neuer Flotte bestehend aus 100 Teilen Wasser, 4,5 Teilen eines Mischlicker (Basis sulfitiertes Fischöl und synthetisches Öl), 0,5 Teilen eines lanolinbasierten Lickers durch 40 minütiges Walken bei 55°C gefettet. Anschließend säuerte man mit 1,5 Teilen konzentrierte Ameisensäure auf pH 3,4 ab und walkt 40 Minuten. Das gefärbte und gefettete Leder wurde noch mit 15°C kaltem Wasser 10

Minuten gespült und anschließend ausgereckt, über Nacht bei Raumtemperatur hängetrocknet, konditioniert, gestollt und gespannt.

- 5 Es wurde ein schwarzes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

#### Färbevorschrift 20:

- 10 Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise chromgegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,8 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser und 0,1 Teilen Ameisensäure gefüllten Wackerfass 10 Minuten bei 35°C gewaschen und anschließend in einer aus 100 Teilen Wasser, 2 Teilen Natriumformiat, 1 Teil Natriumacetat, 1,5 Teil Natriumbicarbonat und 1 Teil eines Dispergiermittels bestehenden Flotte 120 Minuten bei 35°C neutralisiert. Danach wies die Entsäuerungsflotte einen pH-Wert von 6,4 auf. Anschließend wurde mit 200 Teilen Wasser 10 Minuten bei 35°C gewaschen.

- 20 In einer frisch angesetzten Flotte aus 150 Teilen Wasser und 4,25 Teilen Farbstoff aus Beispiel 17h wurde 90 Minuten bei pH 5,7 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 16 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde der pH-Wert der Flotte zwischen 8,6 - 9,3 eingestellt und es wurde 180 Minuten bei 50°C gewalkt. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,7 eingestellt.

- 25 Das derart gefärbte Leder wurde in einer frisch angesetzten Flotte aus 30 Teilen Wasser und 2 Teilen eines Polymergerbstoffs 30 Minuten bei 30°C nachgegerbt. Anschließend versetzte man die Flotte mit 2 Teilen eines hydrophobierenden Fettungsmittels. Nach einer Walkzeit von weiteren 30 Minuten wurden 5 Teile eines Sulfongerbstoffs und 4 Teile eines Harzgerbstoffs zugesetzt und weitere 60 Minuten gewalkt. Schließlich säuerte man mit 0,5 Teilen Ameisensäure auf pH 4,7 ab und walkte einmal 10 Minuten und einmal 30 Minuten. Nach einer 10 minütigen Waschoperation mit 200 Teilen Wasser bei 40°C wurde das Leder in neuer Flotte bestehend aus 100 Teilen Wasser, 4,5 Teilen eines Mischlicker (Basis sulfitiertes Fischöl und synthetisches Öl), 0,5 Teilen eines lanolinbasierten Lickers durch 40 minütiges Walken bei 55°C gefettet. Anschließend säuerte man mit 1,5 Teilen konzentrierte Ameisensäure auf pH 3,7 ab und walkt 40 Minuten. Das gefärbte und gefettete Leder wurde noch mit 15°C kaltem Wasser 10 Minuten gespült und anschließend ausgereckt, über Nacht bei Raumtemperatur hängetrocknet, konditioniert, gestollt und gespannt.

- 40 Es wurde ein schwarzes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

**Färbevorschrift 21:**

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise chromgegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,8 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser und 0,1 Teilen Ameisensäure gefüllten Wackerfass 10 Minuten bei 35°C gewaschen und anschließend in einer aus 100 Teilen Wasser, 2 Teilen Natriumformiat, 1 Teil Natriumacetat, 1,5 Teil Natriumbicarbonat und 1 Teil eines Dispergiermittels bestehenden Flotte 120 Minuten bei 35°C neutralisiert. Danach war der pH-Wert der Entsäuerungsflotte 6,4. Anschließend wurde mit 200 Teilen Wasser 10 Minuten bei 35°C gewaschen.

In einer frisch angesetzten Flotte aus 150 Teilen Wasser und 10 Teilen Farbstoff aus Beispiel 25 wurde 45 Minuten bei pH 5,4 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 20 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde der pH-Wert der Flotte zwischen 8,4 - 9,1 eingestellt und es wurde 120 Minuten bei 50°C gewalkt. Anschließend folgte 2 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,6 eingestellt.

Das derart gefärbte Leder wurde in einer frisch angesetzten Flotte aus 30 Teilen Wasser und 2 Teilen eines Polymergerbstoffs 30 Minuten bei 30°C nachgegerbt. Anschließend versetzte man die Flotte mit 2 Teilen eines hydrophobierenden Fettungsmittels. Nach einer Walkzeit von weiteren 30 Minuten wurden 5 Teile eines Sulfongerbstoffs und 4 Teile eines Harzgerbstoffs zugesetzt und weitere 60 Minuten gewalkt. Schließlich säuerte man mit 0,5 Teilen Ameisensäure auf pH 4,7 ab und walkte einmal 10 Minuten und einmal 30 Minuten. Nach einer 10 minütigen Waschoperation mit 200 Teilen Wasser bei 40°C wurde das Leder in neuer Flotte bestehend aus 100 Teilen Wasser, 4,5 Teilen eines Mischlicker (Basis sulfitiertes Fischöl und synthetisches Öl), 0,5 Teilen eines lanolinbasierten Lickers durch 40 minütiges Walken bei 55°C gefettet. Anschließend säuerte man mit 1,5 Teilen konzentrierte Ameisensäure auf pH 3,7 ab und walkt 40 Minuten. Das gefärbte und gefettete Leder wurde noch mit 15°C kaltem Wasser 15 Minuten gespült und anschließend ausgereckt, über Nacht bei Raumtemperatur hängetrocknet, konditioniert, gestollt und gespannt.

Es wurde ein farbtiefes schwarzes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

**Färbevorschrift 22:**

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit einer Flotte aus 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 10 Teilen Farbstoff aus Beispiel 32 60 Minuten bei pH 4,3 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 27 Teilen

einer 15%-igen Sodalösung wurde dann bei 40°C in der Flotte ein pH-Wert im Bereich 8,7 und 9,3 eingestellt und 180 Minuten unter Walken gehalten. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoption in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,2 eingestellt.

- 5 Die Nachgerbung/Fettung/Mechanische Arbeiten wurden wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben durchgeführt.

Es wurde eine farbtiefes schwarzes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

10

#### Färbevorschrift 23:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit einer Flotte aus 150 Teilen Wasser, und 10 Teilen Farbstoff aus Beispiel 40b 60 Minuten bei pH 4,3 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 27 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde bei 40°C in der Flotte ein pH-Wert im Bereich 8,7 und 9,3 zur Fixierung des Farbstoffs eingestellt und 180 Minuten lang unter Walken gehalten. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoption in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 0,7 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,3 eingestellt. Die Nachgerbung/Fettung/mechanischen Arbeiten wurden wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben durchgeführt.

20

Es wurde eine farbtiefes braunes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

25

#### Färbevorschrift 24:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise chromgegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,8 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser und 0,1 Teilen Ameisensäure gefüllten Wackerfass 10 Minuten bei 35°C gewaschen und anschließend in einer aus 100 Teilen Wasser, 2 Teilen Natriumformiat, 1 Teil Natriumacetat, 1,5 Teil Natriumbicarbonat und 1 Teil eines Dispergiermittels bestehenden Flotte 120 Minuten bei 35°C neutralisiert. Danach wies die Entsäuerungsflotte einen pH-Wert von 6,4 auf. Anschließend wurde mit 200 Teilen Wasser 10 Minuten bei 35°C gewaschen.

30

35

In einer frisch angesetzten Flotte aus 150 Teilen Wasser und 4,25 Teilen Farbstoff aus Beispiel 42g wurde 60 Minuten bei pH 6,1 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 23 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde in der Flotte ein pH-Wert zwischen 8,7 - 9,5 eingestellt und es wurde 180 Minuten bei 50°C gewalkt. Anschließend folgte 4 mal eine 10 minütige Waschoption in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch

40

## 100

Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,0 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,3 eingestellt.

Das derart gefärbte Leder wurde in einer frisch angesetzten Flotte aus 30 Teilen Wasser und 2 Teilen eines Polymergerbstoffs 30 Minuten bei 30°C nachgegerbt. Anschließend versetzte man die Flotte mit 2 Teilen eines hydrophobierenden Fettungsmittels. Nach einer Walkzeit von weiteren 30 Minuten wurden 5 Teile eines Sulfongerbstoffs und 4 Teile eines Harzgerbstoffs zugesetzt und weitere 60 Minuten gewalkt. Schließlich säuerte man mit 2,0 Teilen Ameisensäure auf pH 3,8 ab und walkte einmal 10 Minuten und dreimal 30 Minuten. Nach einer 10 minütigen Waschoperation mit 200 Teilen Wasser bei 40°C wurde das Leder in neuer Flotte bestehend aus 100 Teilen Wasser, 4,5 Teilen eines Mischlicker (Basis sulfitiertes Fischöl und synthetisches Öl), 0,5 Teilen eines lanolinbasierten Lickers durch 40 minütiges Walken bei 55°C gefettet. Anschließend säuerte man mit 1,5 Teilen konzentrierte Ameisensäure auf pH 3,3 ab und walkt 40 Minuten. Das gefärbte und gefettete Leder wurde noch mit 15°C kaltem Wasser 15 Minuten gespült und anschließend ausgereckt, vakuumiert, über Nacht bei Raumtemperatur hängetrocknet, konditioniert, gestollt und gespannt.

Es wurde ein farbtiefes braunes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

## Färbevorschrift 25:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit einer Flotte aus 150 Teilen Wasser und 4,25 Teilen Farbstoff aus Beispiel 43a 60 Minuten bei pH 4,2 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 30 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde bei 40°C in der Flotte ein pH-Wert im Bereich 8,5 und 9,4 eingestellt und 180 Minuten lang unter Walken gehalten. Anschließend folgte 2 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,4 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,0 eingestellt. Die Nachgerbung/Fettung/mechanischen Arbeiten wurden wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben durchgeführt.

Es wurde eine braunes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

## Färbevorschrift 26:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise chromgegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,8 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser und 0,1 Teilen Ameisensäure gefüllten Wackerfass 10 Minuten bei 35°C gewaschen und an-

## 101

schließlich in einer aus 100 Teilen Wasser, 2 Teilen Natriumformiat, 1 Teil Natriumacetat, 1,5 Teil Natriumbicarbonat und 1 Teil eines Dispergiermittels bestehenden Flotte 120 Minuten bei 35°C neutralisiert. Die Entsäuerungsflotte wies dann einen pH-Wert von 6,2 auf. Danach wurde mit 200 Teilen Wasser 10 Minuten bei 35°C gewaschen.

5

In einer frisch angesetzten Flotte aus 150 Teilen Wasser und 11,5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 1c wurde 60 Minuten bei pH 5,3 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 28 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde in der Flotte ein pH-Wert zwischen 8,8 - 9,3 eingestellt und es wurde 180 Minuten lang bei 50°C gewalkt. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,0 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,5 eingestellt.

10

Das derart gefärbte Leder wurde in einer frisch angesetzten Flotte aus 30 Teilen Wasser und 2 Teilen eines Polymergerbstoffs 30 Minuten bei 30°C nachgegerbt. Anschließend versetzte man die Flotte mit 2 Teilen eines hydrophobierenden Fettungsmittels. Nach einer Walkzeit von weiteren 30 Minuten wurden 5 Teile eines Sulfongerbstoffs und 4 Teile eines Harzgerbstoffs zugesetzt und weitere 60 Minuten gewalkt. Schließlich säuerte man mit 2,0 Teilen Ameisensäure auf pH 3,8 ab und walkte einmal 10 Minuten und dreimal 30 Minuten. Nach einer 10 minütigen Waschoperation mit 200 Teilen Wasser bei 40°C wurde das Leder in neuer Flotte bestehend aus 100 Teilen Wasser, 4,5 Teilen eines Mischlicker (Basis sulfitiertes Fischöl und synthetisches Öl), 0,5 Teilen eines lanolinbasierten Lickers durch 40 minütiges Walken bei 55°C gefettet. Anschließend säuerte man mit 1,5 Teilen konzentrierte Ameisensäure auf pH 4,0 ab und walkt 40 Minuten. Das gefärbte und gefettete Leder wurde noch mit 15°C kaltem Wasser 15 Minuten gespült und anschließend ausgereckt, vakuumiert, über Nacht bei Raumtemperatur hängegetrocknet, konditioniert, gestollt und gespannt.

15

20

25

30

Es wurde ein farbtiefes schwarzes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

## Färbevorschrift 27:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise chromgegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,8 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser und 0,1 Teilen Ameisensäure gefüllten Wackerfass 10 Minuten bei 35°C gewaschen und anschließend in einer aus 100 Teilen Wasser, 2 Teilen Natriumformiat, 1 Teil Natriumacetat, 1,5 Teil Natriumbicarbonat und 1 Teil eines Dispergiermittels bestehenden Flotte 120 Minuten bei 35°C neutralisiert. Danach hatte die Entsäuerungsflotte einen pH-Wert von 6,2. Anschließend wurde mit 200 Teilen Wasser 10 Minuten bei 35°C gewaschen.

35

40

## 102

In einer frisch angesetzten Flotte aus 150 Teilen Wasser und 14,3 Teilen Farbstoff aus Beispiel 6c wurde 60 Minuten bei pH 5,3 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 28 Teilen einer 15%-igen Sodalösung stellte man in der Flotte einen pH-Wert zwischen 8,7 - 9,3 ein und walkte 180 Minuten lang bei 50°C. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoption in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,0 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,6 eingestellt.

Das derart gefärbte Leder wurde in einer frisch angesetzten Flotte aus 30 Teilen Wasser und 2 Teilen eines Polymergerbstoffs 30 Minuten bei 30°C nachgegerbt. Anschließend versetzte man die Flotte mit 2 Teilen eines hydrophobierenden Fettungsmittels. Nach einer Walkzeit von weiteren 30 Minuten wurden 5 Teile eines Sulfongerbstoffs und 4 Teile eines Harzgerbstoffs zugesetzt und weitere 60 Minuten gewalkt. Schließlich säuerte man mit 1,8 Teilen Ameisensäure auf pH 4,0 ab und walkte einmal 10 Minuten und dreimal 30 Minuten. Nach einer 10 minütigen Waschoption mit 200 Teilen Wasser bei 40°C wurde das Leder in neuer Flotte bestehend aus 100 Teilen Wasser, 4,5 Teilen eines Mischlicker (Basis sulfitiertes Fischöl und synthetisches Öl), 0,5 Teilen eines lanolinbasierten Lickers durch 40 minütiges Walken bei 55°C gefettet. Anschließend säuerte man mit 1,5 Teilen konzentrierte Ameisensäure auf pH 3,3 ab und walkt 40 Minuten. Das gefärbte und gefettete Leder wurde noch mit 15°C kaltem Wasser 15 Minuten gespült und anschließend ausgereckt, vakuumiert, über Nacht bei Raumtemperatur hängetrocknet, konditioniert, gestollt und gespannt.

Es wurde ein farbtiefes schwarzes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

## Färbevorschrift 28:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit einer Flotte aus 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 11,5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 6d 60 Minuten bei pH 4,3 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 30 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde bei 40°C der pH-Wert 180 Minuten unter Walken im Bereich 8,8 und 9,2 gehalten. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoption in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,0 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,4 eingestellt. Die Nachgerbung/Fettung/mechanischen Arbeiten wurden wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben durchgeführt.

Es wurde ein farbtiefes schwarzes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

**Färbevorschrift 29:**

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit 150 Teilen Wasser, 2  
5 Teilen eines Dispergiermittels und 14,3 Teilen Farbstoff aus Beispiel 9f 60 Minuten bei pH 4,3 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 30 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde bei 40°C der pH der Flotte 180 Minuten unter Walken im Bereich 8,7 und 9,2 gehalten. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoperation in  
10 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,0 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,5 eingestellt.  
Die Nachgerbung/Fettung/mechanischen Arbeiten wurden wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben durchgeführt.

15 Es wurde ein farbtiefes schwarzes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

**Färbevorschrift 30:**

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten  
20 Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit einer Flotte aus 150 Teilen Wasser und 11,5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 1f 60 Minuten bei pH 4,3 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 30 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde bei 40°C der pH-Wert der Flotte zur Fixierung des Farbstoffs 180 Minuten unter  
25 Walken im Bereich 8,8 und 9,4 gehalten. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,0 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,6 eingestellt.  
Die Nachgerbung/Fettung/mechanischen Arbeiten wurden wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben durchgeführt.

30 Es wurde ein farbtiefes schwarzes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

**Färbevorschrift 31:**

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten  
35 Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit einer Flotte aus 150 Teilen Wasser und 14,3 Teilen Farbstoff aus Beispiel 12q 60 Minuten bei pH 4,3 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 30 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde bei 40°C der pH-Wert der Flotte zur Fixierung des Farbstoffs 180 Minuten unter  
40 Walken im Bereich 8,6 und 9,3 gehalten. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige

## 104

Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,0 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,6 eingestellt.

Die Nachgerbung/Fettung/mechanischen Arbeiten wurden wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben durchgeführt.

5

Es wurde ein farbtiefes schwarzes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

## Färbevorschrift 32:

10 Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde in der neuen Flotte aus 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 8 Teilen Farbstoff aus Beispiel 12s der pH sofort durch portionsweise Zugabe von 30 Teilen einer 15%-igen Sodalösung auf > 8,5 gestellt und unter Walken bei 40°C im Bereich 8,7 und 9,2 zur Fixierung des Farbstoffs 220 Minuten gehalten. Anschließend folgte 3 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,0 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,5 eingestellt.

15

20 Die Nachgerbung/Fettung/mechanischen Arbeiten wurden wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben durchgeführt.

Es wurde ein farbtiefes schwarzes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

## 25 Färbevorschrift 33:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise chromgegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,8 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser und 0,1 Teilen Ameisensäure gefüllten Wackerfass 10 Minuten bei 35°C gewaschen und anschließend in einer aus 100 Teilen Wasser, 2 Teilen Natriumformiat, 1 Teil Natriumacetat, 1,5 Teil Natriumbicarbonat und 1 Teil eines Dispergiermittels bestehenden Flotte 120 Minuten bei 35°C neutralisiert. Danach hatte die Entsäuerungsflotte einen pH-Wert von 6,4. Anschließend wurde mit 200 Teilen Wasser 10 Minuten bei 35°C gewaschen.

30

35 In einer frisch angesetzten Flotte aus 150 Teilen Wasser und 8 Teilen Farbstoff aus Beispiel 12t wurde durch portionsweise Zugabe von 23 Teilen einer 15%-igen Sodalösung der pH sofort auf >8,5 gestellt und zur Fixierung des Farbstoffs 240 Minuten bei 50°C unter walken zwischen 8,7 - 9,5 gehalten. Anschließend folgte 4 mal eine 10 minütige Waschoperation in 200 Teilen Wasser bei 40°C. Durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,1 Teilen Ameisensäure wurde ein pH von 4,2 eingestellt.

40

## 105

Das derart gefärbte Leder wurde in einer frisch angesetzten Flotte aus 30 Teilen Wasser und 2 Teilen eines Polymergerbstoffs 30 Minuten bei 30°C nachgerbt. Anschließend versetzte man die Flotte mit 2 Teilen eines hydrophobierenden Fettungsmittels. Nach einer Walkzeit von weiteren 30 Minuten wurden 5 Teile eines Sulfongerbstoffs und 4 Teile eines Harzgerbstoffs zugesetzt und weitere 60 Minuten gewalkt. Schließlich säuerte man mit 2,0 Teilen Ameisensäure auf pH 3,8 ab und walkte einmal 10 Minuten und dreimal 30 Minuten. Nach einer 10 minütigen Waschoperation mit 200 Teilen Wasser bei 40°C wurde das Leder in neuer Flotte bestehend aus 100 Teilen Wasser, 4,5 Teilen eines Mischlicker (Basis sulfitiertes Fischöl und synthetisches Öl), 0,5 Teilen eines lanolinbasierten Lickers durch 40 minütiges Walken bei 55°C gefettet. Anschließend säuerte man mit 1,5 Teilen konzentrierte Ameisensäure auf pH 3,3 ab und walkt 40 Minuten. Das gefärbte und gefettete Leder wurde noch mit 15°C kaltem Wasser 15 Minuten gespült und anschließend ausgereckt, vakuumiert, über Nacht bei Raumtemperatur hängegetrocknet, konditioniert, gestollt und gespannt.

Es wurde ein farbtiefes schwarzes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

## Färbevorschrift 34:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise organisch gegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,0 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser gefüllten Wackerfass 20 Minuten bei 30°C gewaschen. Danach wurde mit einer Flotte aus 150 Teilen Wasser, 2 Teilen eines Dispergiermittels und 7 Teilen Farbstoff aus Beispiel 12u 60 Minuten bei pH 4,3 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 30 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde bei 40°C der pH-Wert der Flotte zur Fixierung des Farbstoffs 200 Minuten lang unter Walken im Bereich von 8,7 und 9,2 gehalten. Nach Flottenwechsel wurde durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,0 Teilen Ameisensäure ein pH von 4,5 eingestellt.

Die Nachgerbung/Fettung/mechanischen Arbeiten wurden wie in Färbevorschrift 1 unter b) beschrieben durchgeführt.

Es wurde ein farbtiefes schwarzes Leder erhalten, das über hervorragende Wasch-, Schweiß-, Reib- und Migrationsechtheit verfügt.

## Färbevorschrift 35:

Ein Lederstück von 100 Gewichtsteilen eines auf übliche Weise chromgegerbten Rindsleders der Falzstärke 1,8 mm wurde in einem mit 200 Teilen Wasser und 0,1 Teilen Ameisensäure gefüllten Wackerfass 10 Minuten bei 35°C gewaschen und anschließend in einer aus 100 Teilen Wasser, 2 Teilen Natriumformiat, 1 Teil Natriumacetat, 1,5 Teil Natriumbicarbonat und 1 Teil eines Dispergiermittels bestehenden Flotte 120 Minuten bei 35°C neutralisiert. Danach hatte die Entsäuerungsflotte einen pH-

Wert von 6,4. Anschließend wurde mit 200 Teilen Wasser 10 Minuten bei 35°C gewaschen.

5 In einer frisch angesetzten Flotte aus 150 Teilen Wasser und 7 Teilen Farbstoff aus Beispiel 13n wurde 60 Minuten bei pH 6,3 und 30°C gefärbt. Durch portionsweise Zugabe von 23 Teilen einer 15%-igen Sodalösung wurde zur Fixierung der pH-Wert der Flotte zwischen 8,7 - 9,5 eingestellt und es wurde 210 Minuten lang bei 50°C gewalkt. Nach Flottenwechsel wurde durch Zugabe von 200 Teilen Wasser und 1,0 Teilen Ameisensäure ein pH von 4,3 eingestellt.

10

Das derart gefärbte Leder wurde in einer frisch angesetzten Flotte aus 30 Teilen Wasser und 2 Teilen eines Polymergerbstoffs 30 Minuten bei 30°C nachgegerbt. Anschließend versetzte man die Flotte mit 2 Teilen eines hydrophobierenden Fettungsmittels. Nach einer Walkzeit von weiteren 30 Minuten wurden 5 Teile eines Sulfongerbstoffs und 4 Teile eines Harzgerbstoffs zugesetzt und weitere 60 Minuten gewalkt. Schließlich säuerte man mit 2,0 Teilen Ameisensäure auf pH 3,8 ab und walkte einmal 10 Minuten und dreimal 30 Minuten. Nach einer 10 minütigen Waschoperation mit 200 Teilen Wasser bei 40°C wurde das Leder in neuer Flotte bestehend aus 100 Teilen Wasser, 4,5 Teilen eines Mischlicker (Basis sulfitiertes Fischöl und synthetisches Öl), 0,5

20 Teilen eines lanolinbasierten Lickers durch 40 minütiges Walken bei 55°C gefettet. Anschließend säuerte man mit 1,5 Teilen konzentrierte Ameisensäure auf pH 3,3 ab und walkt 40 Minuten. Das gefärbte und gefettete Leder wurde noch mit 15°C kaltem Wasser 15 Minuten gespült und anschließend ausgereckt, vakuumiert, über Nacht bei Raumtemperatur hängetrocknet, konditioniert, gestollt und gespannt.

25

In analoger Weise wurden die in Tabelle 19 angegebenen Färbungen durchgeführt:

Tabelle 19

Farbstoff Beispiel-Nr.	Färbevorschrift Nr.	Gew. Teile (%)	Farbe des Leders
1a	4	5	schwarz
1b	11	7	schwarz
1b	26	14,1	schwarz
1c	4	6,7	schwarz
1d	19	11,3	schwarz
1e	30	6,4	schwarz
1f	19	9,5	schwarz
2a	35	7,9	rot
2b	5	4,7	blau
2c	6	5,8	blau

## 107

Farbstoff Beispiel-Nr.	Färbevorschrift Nr.	Gew. Teile (%)	Farbe des Leders
2d	9	18,6	rot
2e	25	14,6	blau
2f	12	12,4	blau
2g	34	12,0	violett
2h	35	7,9	blau
2i	26	18,6	blau
2j	4	14,6	blau
2k	19	12,4	blau
3	30	12,0	violett
4a	31	6,3	dunkelbraun
5a	34	7,8	braun
6a	9	17,4	blau
6b	1	5,2	schwarz
6b	16	8,3	schwarz
6c	15	8,8	schwarz
6d	13	8,9	schwarz
6d	17	12,0	schwarz
6e	9	17,4	blau
6f	9	17,4	blau
6g	9	17,4	blau
6h	9	17,4	rot
7	18	6,7	blau
8	21	9,2	blau
9a	2	17,1	rot
9b	17	11,4	rot
9c	14	9,5	schwarz
9c	22	16,7	schwarz
9d	33	15,4	braun
9e	33	15,4	schwarz
9f	34	4,9	schwarz
9g	2	17,1	rot
9h	14	9,5	schwarz
10	24	7,9	blau
11a	27	12,0	bordeaux
11b	21	10,2	bordeaux
12a	3	2,3	schwarz
	28	8,4	schwarz
	34	17,9	schwarz
	21	10,0	schwarz

## 108

Farbstoff Beispiel-Nr.	Färbevorschrift Nr.	Gew. Teile (%)	Farbe des Leders
12b	5	2,4	schwarz
	23	8,4	schwarz
	32	16,9	schwarz
	18	4,7	schwarz
	27	10,5	schwarz
	33	18,7	schwarz
12c	6	9,8	dunkelgrün
	16	9,8	dunkelgrün
12d	1	18,1	dunkelgrün
	29	4,6	dunkelgrün
12e	20	3,3	dunkelgrün
12f	35	11,7	dunkelgrün
12g	7	15,4	dunkelgrün
12h	8	5,0	schwarz
	24	5,2	schwarz
12i	7	2,7	dunkelgrün
	7	15,4	dunkelgrün
	17	5,1	dunkelgrün
12j	4	2,7	schwarz
	10	15,4	schwarz
	31	5,1	schwarz
12k	12	10,0	schwarz
	19	10,0	schwarz
12l	15	15,1	schwarz
12m	26	8,8	schwarz
12n	15	15,1	schwarz
12o	26	8,8	dunkelgrün
12p	13	6,5	schwarz
12q	14	8,3	schwarz
12r	22	15,1	schwarz
12s	1	8,3	schwarz
12t	3	12,0	schwarz
12u	11	3,8	schwarz
12v	22	4,7	schwarz
12z	33	9,0	dunkelgrün
12aa	13	7,6	dunkelblau
12ab	6	6,2	dunkelblau
12ac	2	7,9	dunkelblau
12ad	7	5,3	dunkelblau

Farbstoff Beispiel-Nr.	Färbevorschrift Nr.	Gew. Teile (%)	Farbe des Leders
12ae	9	8,8	blau
12af	8	7,4	schwarz
12ag	4	7,9	schwarz
12ah	14	8,8	schwarz
12ai	5	10,1	schwarz
12aj	23	5,9	schwarz
12ak	17	14,3	schwarz
12al	31	13,2	schwarz
12am	1	19,3	schwarz
13a	2	2,3	schwarz
	6	8,4	schwarz
	11	17,9	schwarz
	17	10,0	schwarz
13b	9	2,4	schwarz
	25	8,4	schwarz
	21	4,7	schwarz
	21	10,5	schwarz
	21	18,7	schwarz
13c	25	11,0	dunkelgrün
13d	17	10,8	dunkelgrün
13e	30	17,0	dunkelgrün
13f	34	11,5	dunkelgrün
13g	7	11,2	dunkelgrün
13h	3	8,4	schwarz
	24	8,4	schwarz
13i	16	8,4	dunkelgrün
13j	27	11,4	schwarz
13k	10	6,6	schwarz
	10	13,2	schwarz
13l	12	15,1	schwarz
13m	15	8,8	schwarz
13n	15	8,8	schwarz
13o	1	8,2	dunkelgrün
13p	19	2,9	schwarz
13q	21	4,5	schwarz
13r	4	6,7	schwarz
13s	20	15,0	schwarz
13t	5	4,6	schwarz
13u	17	6,7	schwarz

Farbstoff Beispiel-Nr.	Färbevorschrift Nr.	Gew. Teile (%)	Farbe des Leders
13v	19	8,2	schwarz
13z	8	2,9	dunkelgrün
13aa	9	4,5	dunkelblau
13ab	10	6,7	dunkelblau
13ac	11	7,7	dunkelblau
13ad	18	9,1	dunkelblau
13ae	16	8,3	blau
13af	14	5,9	schwarz
13ag	15	11,0	schwarz
13ah	14	8,8	schwarz
13ai	6	10,9	schwarz
13aj	7	11,1	dunkelblau
13ak	15	9,7	dunkelblau
13al	12	8,4	dunkelgrün
13am	13	7,6	schwarz
13an	23	5,9	schwarz
13ao	17	14,3	schwarz
13ap	31	13,2	schwarz
13aq	1	19,3	schwarz
14	2	6,9	schwarz
15	3	3,9	schwarz
16a	8	10,0	grün
16b	22	7,3	schwarz
16c	16	10,0	schwarz
16d	24	10,9	dunkelgrün
16e	30	11,1	dunkelgrün
16f	28	11,1	grün
16g	23	12,4	schwarz
16h	31	12,4	schwarz
16i	26	12,4	schwarz
16j	15	3,6	dunkelblau
16k	27	12,3	dunkelblau
17a	13	8,4	grün
17b	28	14,4	schwarz
17c	32	14,4	schwarz
17d	35	12,4	dunkelgrün
17e	34	8,4	dunkelgrün
17f	33	14,4	grün
17g	4	3,4	schwarz

## 111

Farbstoff Beispiel-Nr.	Färbevorschrift Nr.	Gew. Teile (%)	Farbe des Leders
	4	13,6	schwarz
	19	3,4	schwarz
	19	13,6	schwarz
17h	18	5,8	schwarz
17i	35	19,8	schwarz
17j	17	9,7	grün
17k	14	7,6	dunkelblau
17l	26	17,3	dunkelblau
18	16	8,6	dunkelgrün
19	15	6,8	dunkelgrün
20	31	5,9	dunkelgrün
21	29	3,9	dunkelgrün
22	30	10,0	dunkelgrün
23	22	7,3	blau
24	21	10,0	rot
25	18	7,3	schwarz
26	13	8,2	braun
27	34	11,1	braun
28a	33	8,4	braun
28b	32	7,6	braun
29a	11	6,9	braun
29b	2	10,9	braun
30	1	11,1	blau
31	5	8,8	blau
32	4	10,4	schwarz
33	12	11,2	rot
34a	28	4,2	braun
	28	8,4	braun
	28	16,8	braun
34b	21	4,2	dunkelbraun
	21	8,4	dunkelbraun
	21	16,8	dunkelbraun
34c	5	8,8	braun
34d	4	10,4	braun
34e	12	11,2	braun
34f	9	10,2	braun
	18	10,2	braun
34g	5	14,4	braun
	7	7,7	braun

## 112

Farbstoff Beispiel-Nr.	Färbvorschrift Nr.	Gew. Teile (%)	Farbe des Leders
	24	14,4	
34h	7	5,5	braun
34i	13	7,7	dunkelbraun
34j	29	7,7	dunkelbraun
34k	11	9,2	braun
34l	15	4,9	braun
34m	9	7,0	braun
34n	8	6,3	braun
34o	32	11,1	braun
34p	14	13,1	dunkelbraun
34q	12	12,5	dunkelbraun
34r	13	7,8	braun
34s	27	8,4	braun
34t	11	7,7	dunkelbraun
34u	18	9,1	hellbraun
34v	16	8,3	dunkelbraun
34z	7	4,6	braun
34aa	14	5,7	braun
34ab	21	18,6	braun
34ac	28	12,2	braun
35a	14	5,9	braun
35b	1	4,2	dunkelbraun
	1	8,4	dunkelbraun
	1	16,8	dunkelbraun
35c	6	8,1	dunkelbraun
35d	19	5,4	hellbraun
35e	2	7,2	rotbraun
	2	14,4	rotbraun
	2	20	rotbraun
	27	7,2	rotbraun
	27	14,4	rotbraun
	27	20	rotbraun
35f	33	14,4	braun
35g	26	12,4	braun
35h	31	9,4	dunkelbraun
35i	34	7,9	braun
35j	15	8,8	braun
35k	27	6,3	braun
35l	22	8,8	braun

## 113

Farbstoff Beispiel-Nr.	Färbevorschrift Nr.	Gew. Teile (%)	Farbe des Leders
35m	18	8,9	braun
35n	12	5,7	hellbraun
35o	26	8,2	braun
35p	24	3,9	braun
35q	29	6,4	braun
35r	18	5,7	braun
35s	30	4,1	braun
	30	17,6	braun
	26	4,1	braun
	26	17,6	braun
35t	28	7,4	braun
35u	25	8,9	dunkelbraun
35v	24	4,7	hellbraun
35z	11	4,7	hellbraun
35aa	23	8,8	dunkelbraun
35ab	11	16,6	hellbraun
35ac	12	6,8	braun
35ad	14	6,8	braun
35ae	20	7,4	braun
35af	34	4,8	braun
35ag	33	4,8	braun
35ah	18	4,2	braun
35ai	29	17,9	braun
36	10	7,4	braun
37	16	7,4	braun
38a	20	7,4	braun
38b	3	8,8	braun
38c	9	16,6	braun
38d	7	15,4	braun
38e	6	5,6	gelbbraun
38f	4	5,2	hellbraun
38g	12	13,3	dunkelbraun
38h	10	5,6	braun
	35	5,6	braun
38i	25	16,6	braun
38j	33	15,4	braun
38k	34	4,9	braun
38l	24	7,9	braun
38m	27	12,0	braun

## 114

Farbstoff Beispiel-Nr.	Färbevorschrift Nr.	Gew. Teile (%)	Farbe des Leders
38n	31	10,0	braun
38o	26	7,7	braun
38p	31	9,2	braun
38q	34	4,9	braun
38r	15	7,0	braun
38s	27	12,4	braun
38t	22	9,4	braun
38u	18	7,9	braun
38v	17	11,3	braun
38z	3	18,2	braun
39a	12	8,8	braun
39b	26	6,3	braun
39c	23	5,6	braun
39d	3	8,8	braun
39e	34	6,4	braun
39f	12	6,4	braun
39g	4	5,6	braun
39h	7	4,4	braun
39i	8	13,3	braun
39j	5	10,6	braun
	20	10,6	braun
39k	14	10,2	braun
39l	17	10,2	braun
39m	34	14,6	braun
39n	15	7,3	braun
39o	19	7,3	braun
39p	17	11,0	braun
39q	11	9,2	braun
39r	15	4,9	braun
39s	9	7,0	braun
39t	8	6,3	braun
39u	32	11,1	braun
39v	18	7,4	braun
39z	16	11,0	braun
40a	10	7,4	braun
40b	20	7,4	braun
40c	13	8,8	braun
40d	16	8,4	braun
40e	17	8,0	gelbbraun

## 115

Farbstoff Beispiel-Nr.	Färbevorschrift Nr.	Gew. Teile (%)	Farbe des Leders
40f	21	8,8	hellbraun
40g	25	8,9	dunkelbraun
40h	24	4,7	braun
40i	11	7,3	braun
40j	12	4,7	braun
40k	24	4,2	braun
	24	8,4	braun
	24	16,8	braun
40l	29	16,8	braun
40m	25	12,4	braun
40n	16	14,1	braun
40o	34	8,6	braun
40p	1	12,0	braun
40q	28	4,2	braun
40r	22	8,6	braun
40s	24	9,0	braun
40t	27	9,0	braun
40u	11	5,9	braun
40v	2	12,7	braun
40z	21	4,5	braun
41a	13	8,8	braun
41b	9	8,6	braun
41c	21	9,0	braun
41d	32	8,8	braun
41e	30	6,2	braun
41f	33	8,6	braun
41g	24	9,0	braun
41h	29	7,4	braun
41i	9	4,2	braun
	9	8,4	braun
	9	16,8	braun
41j	30	16,8	braun
41k	15	12,4	braun
41l	14	12,4	braun
41m	17	14,0	braun
41n	18	9,8	braun
41o	27	4,2	braun
41p	24	12,1	braun
41q	27	12,4	braun

## 116

Farbstoff Beispiel-Nr.	Färbevorschrift Nr.	Gew. Teile (%)	Farbe des Leders
41r	11	12,4	braun
41s	13	11,8	braun
41t	9	14,2	braun
41u	10	14,0	braun
42a	12	2,4	braun
42b	25	4,6	braun
42c	16	6,8	dunkelbraun
42d	31	8,7	braun
42e	17	8,8	braun
	19	8,8	braun
42f	32	8,6	dunkelbraun
42g	25	9,0	braun
42h	14	11,0	braun
42i	33	8,6	braun
42j	24	9,0	braun
42k	16	8,8	braun
	16	16,8	braun
42l	10	14,0	braun
42m	12	2,4	braun
42n	4	15,0	braun
42o	23	18,6	braun
43a	25	4,6	braun
43b	16	6,8	braun
43c	31	8,7	braun
43d	8	4,4	braun
43e	5	4,6	braun
43f	29	5,4	braun
43g	32	10,8	braun
43h	11	14,1	braun
	33	14,4	braun
43i	17	12,2	braun
43j	19	12,2	braun
43k	7	11,0	braun
43l	9	12,2	braun
43m	5	11,0	braun
43n	22	8,8	braun
	22	16,8	braun
43o	28	2,4	grün
43p	34	4,6	grün

## 117

Farbstoff Beispiel-Nr.	Färbvorschrift Nr.	Gew. Teile (%)	Farbe des Leders
43q	21	4,8	grün
43r	20	8,7	grün
43s	18	6,9	Grün
	18	15,1	grün
43t	15	12,2	grünbraun
43u	25	8,7	grün
43v	1	11,0	braun
43z	26	5,4	grün
43aa	14	5,4	grün
43ab	2	11,1	grün
43ac	13	10,0	grün
43ad	27	12,7	braun
43ae	30	16,8	braun
43af	11	5,4	grün
43ag	24	11,9	grün
43ah	23	10,5	grün
43ai	29	2,7	braun
44	15	12,4	braun
45	14	12,4	braun
46a	17	14,0	olivgrün
46b	18	9,8	grün
46c	10	8,8	grün
46d	21	7,4	grün
46e	32	7,4	grün
46f	13	8,2	grün
46g	4	7,4	braun
46h	15	5,6	hellbraun
46i	21	7,4	braun
46j	32	7,4	braun
46k	26	5,6	braun
46l	23	12,1	dunkelbraun
46m	12	14,6	braun
47a	6	6,8	grün
47b	24	8,7	braun
47c	11	8,7	braun
47d	28	2,4	braun
47e	34	4,6	braun
47f	16	10,6	braun
47g	24	10,6	braun

## 118

Farbstoff Beispiel-Nr.	Färbvorschrift Nr.	Gew. Teile (%)	Farbe des Leders
47h	34	4,8	braun
47i	33	4,8	braun
47j	18	4,2	braun
47k	29	17,9	braun
47l	1	11,0	braun
47m	10	8,8	braun
47n	1	11,0	braun
47o	16	10,6	braun
47p	24	10,6	grün
47q	2	11,1	grün
47r	19	10,1	grün
47s	10	8,8	grün
47t	20	8,8	grün
47u	16	10,6	grün
47v	24	10,6	grün
47z	10	8,8	grün
47aa	28	2,4	grün
47ab	34	4,6	grün
47ac	10	8,8	grün
47ad	28	2,4	grün
47ae	34	4,6	grün
47af	9	4,8	grün
47ag	32	12,6	grün
47ah	7	11,6	grün
47ai	20	7,8	grün
48	23	12,0	braun
49°	16	10,6	braun
49b	24	10,6	braun
49c	28	10,4	braun
50a	33	4,8	rotbraun
50b	31	16,4	rostrot
50c	29	17,9	rotbraun
51	30	12,0	gelbbraun
52a	23	7,8	braun
52b	23	7,8	braun
52c	30	14,4	braun
52d	19	7,8	braun
52e	22	7,8	braun
53a	27	7,8	braun

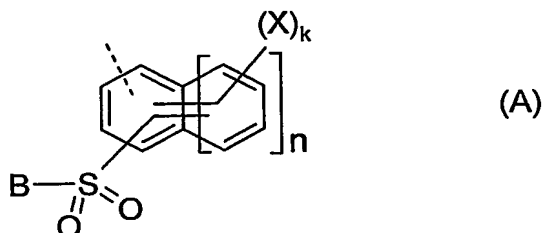
## 119

Farbstoff Beispiel-Nr.	Färbevorschrift Nr.	Gew. Teile (%)	Farbe des Leders
53b	9	6,6	braun
53c	21	6,6	braun
53d	14	10,2	braun
54	17	10,2	braun
55	34	14,6	braun
56	15	7,3	braun
57	19	7,3	braun
58a	17	11,0	rot
58b	11	9,2	rot
58c	15	4,9	rot
59a	9	7,0	rot
59b	8	6,3	violet
59c	32	11,1	rot
59d	10	7,4	gelb
59e	20	7,4	rot
59f	13	8,8	rot
59g	16	8,4	rot
59h	17	8,0	gelbbraun
59i	21	8,8	rot
59j	25	8,9	rot
59k	24	8,8	beige

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Leder mit wenigstens einem Farbstoff F, der wenigstens eine unter alkalischen Bedingungen aktivierbare Gruppe der Formel A;

5



aufweist, worin

- die Bindung zum Farbstoffmolekül bedeutet,  
 X für einen elektronenziehenden Rest steht,  
 k für 1, 2 oder 3 steht,  
 n 0 oder 1 bedeutet, und  
 B für eine Gruppe  $\text{CH}=\text{CH}_2$  oder eine Gruppe  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Q}$  steht, worin Q eine unter alkalischen Bedingungen abspaltbare Gruppe steht,

15

umfassend die Behandlung des Leders mit einer wässrigen Flotte, enthaltend wenigstens einen Farbstoff F, bei einem pH-Wert von wenigstens 7,5.

20

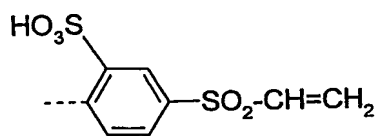
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei wenigstens einer der Reste X in Formel A für eine Gruppe  $\text{SO}_3\text{H}$  steht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin B in Formel A für  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , eine Gruppe  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$  oder eine Gruppe  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  steht.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Gruppe A über eine Gruppe  $-\text{NH}-$  oder  $-\text{N}=\text{N}-$  an das Farbstoffmolekül gebunden ist.
5. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Chromophor Q ausgewählt ist unter Farbstoffen der Phthalocyanin-Reihe, Antrachinon-Farbstoffen, Azofarbstoffen, Formazanfarbstoffen, Dioxazin-Farbstoffen, Actidin-Farbstoffen, Xanthen-Farbstoffen, Polymethin-Farbstoffen, Stilbenfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen und Triarylmethanfarbstoffen.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin  $n = 0$  ist.

30

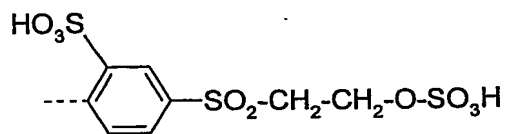
35

2

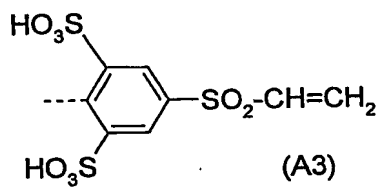
7. Verfahren nach Anspruch 6, worin der Rest A ausgewählt ist unter den nachfolgenden Resten A1 bis A12:



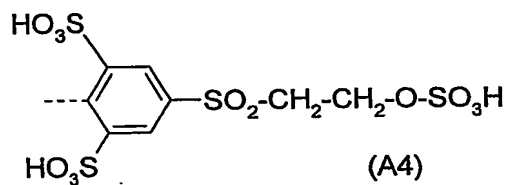
(A2)



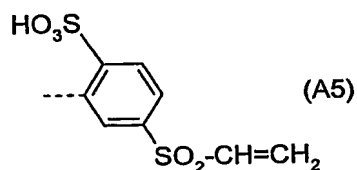
(A1)



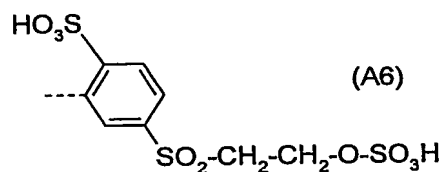
(A3)



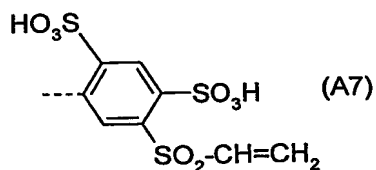
(A4)



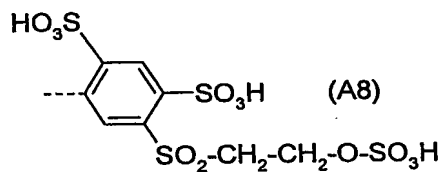
(A5)



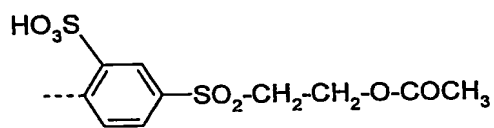
(A6)



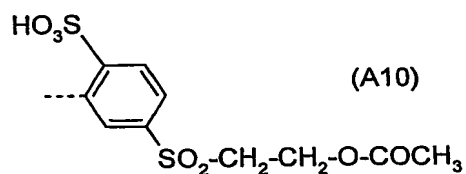
(A7)



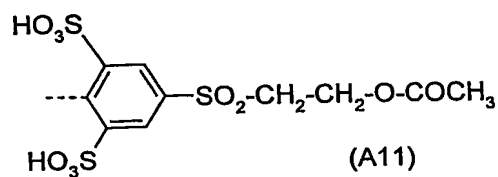
(A8)



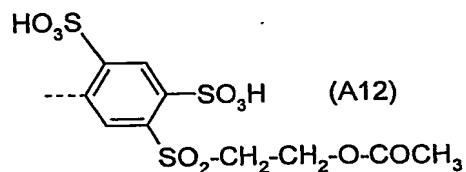
(A9)



(A10)



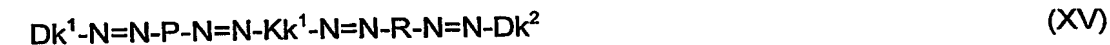
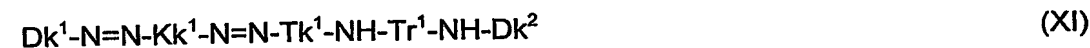
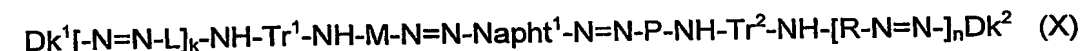
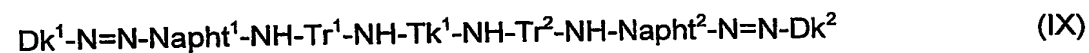
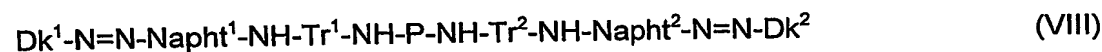
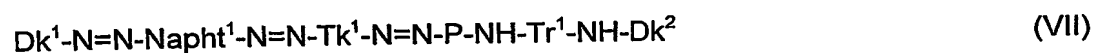
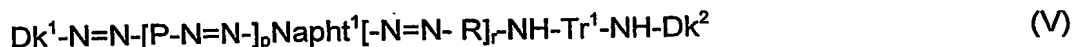
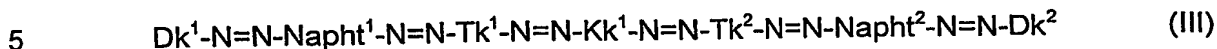
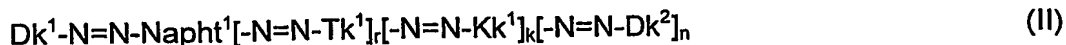
(A11)



(A12)

- 10 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Farbstoff F ausgewählt ist unter den Farbstoffen der allgemeinen Formeln I bis XV:

## 3



worin:

k, n, p und r unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen, wobei  $k+n+r$  in Formel II = 1, 2 oder 3 ist;

m 0, 1 oder 2 bedeutet;

$\text{Dk}^1$ ,  $\text{Dk}^2$  unabhängig voneinander für einen von einem aromatischen Monoamin abgeleiteten Rest stehen oder eine Gruppe der Formel A bedeutet, wobei in den Formeln I - XII und XV jeweils wenigstens einer der Reste  $\text{Dk}^1$  oder  $\text{Dk}^2$  für einen Rest der Formel A steht

Kk<sup>1</sup>, Kk<sup>2</sup>

5

10

15

20

Kk<sup>3</sup>

25

30

35

40

unabhängig voneinander für einen ein-, zwei- oder dreiwertigen aromatischen, von Benzol, Naphthalin, Pyrazol, Chinolin, Diphenylamin, Diphenylmethan oder Diphenylether abgeleiteten Rest stehen, der gegebenenfalls einen oder mehrere der folgenden Reste als Substituenten aufweisen kann: SO<sub>3</sub>H, COOH, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonylamino, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylcarbonyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenylcarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Phenylsulfonyl, Phenylsulfonylamino, Formamid oder 5- oder 6-gliedriges Heterocycl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 der folgenden Reste: OH, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl, substituiert ist, wobei 5-gliedriges aromatisches Heterocycl gegebenfalls am Stickstoff eine Phenylgruppe oder Naphthylgruppe trägt, die gegebenenfalls einen oder zwei der folgenden Reste aufweisen kann: OH, SO<sub>3</sub>H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

für einen von Benzol oder Naphthalin abgeleiteten einwertigen Rest steht, der gegebenenfalls 1 oder 2 Hydroxysulfonylgruppen aufweist und gegebenenfalls 1, 2 oder 3 weitere Substituenten, ausgewählt unter SO<sub>3</sub>H, COOH, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonylamino, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylcarbonyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenylcarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Phenylsulfonyl, Phenylsulfonylamino, Formamid oder 5- oder 6-gliedriges Heterocycl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 der folgenden Reste: OH, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl, substituiert ist, wobei 5-gliedriges aromatisches Heterocycl gegebenfalls am Stickstoff eine Phenylgruppe oder Naphthylgruppe trägt, die gegebenenfalls einen oder zwei der folgenden Reste aufweisen kann: OH, SO<sub>3</sub>H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

## 5

- 5 Tk<sup>1</sup>, Tk<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen zweiwertigen aromatischen Rest stehen, der von Benzol, Diphenylamin, Diphenyl, Diphenylmethan, 2-Phenylbenzimidazol, Phenylsulfonylbenzol, Phenylaminosulfonylbenzol, Stilben oder Phenylaminocarbonylbenzol abgeleitet ist, die gegebenenfalls einen oder mehrere der folgenden Reste als Substituenten aufweisen können: SO<sub>3</sub>H, COOH, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- 10 L, M, P und R unabhängig voneinander für einen zweiwertigen aromatischen Rest stehen, der von Benzol oder Naphthalin abgeleitet ist, die gegebenenfalls einen oder mehrere, z.B. 1, 2, 3, 4 oder 5 der folgenden Reste als Substituenten aufweisen können: SO<sub>3</sub>H, COOH, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonylamino, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylcarbonyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenylcarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Phenylsulfonyl, Phenylsulfonylamino, Formamid oder 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 der folgenden Reste: OH, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl, substituiert ist, wobei 5-gliedriges aromatisches Heterocyclyl gegebenenfalls am Stickstoff eine Phenylgruppe oder Naphthylgruppe trägt, die gegebenenfalls einen oder zwei der folgenden Reste aufweisen kann: OH, SO<sub>3</sub>H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;
- 30 Napht<sup>1</sup>, Napht<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen von Naphthalin abgeleiteten zweiwertigen Rest stehen, der 1 oder 2 Hydroxysulfonylgruppen aufweist und gegebenenfalls 1, 2 oder 3 weitere Substituenten, ausgewählt unter OH, NH<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, 4-Methylphenylsulfonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminosulfonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, 4-Methylphenylaminosulfonyl und Resten NHC(O)R<sup>x</sup>, worin R<sup>x</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Maleinyl oder Phenyl, aufweisen kann;
- 40 Pyr für Pyrazol-1,4-diyl steht, das mit dem Stickstoffatom an die Gruppe A gebunden ist und gegebenenfalls einen oder 2 Substituenten aufweist, die ausgewählt sind unter Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy;

Tr<sup>1</sup>, Tr<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen 1,3,5-Triazin-2,4-diyl-Rest stehen, der gegebenenfalls noch ein Halogenatom, eine Methylgruppe oder eine Methoxygruppe als Substituenten aufweist,

und den Metallkomplexen dieser Farbstoffe.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man das Leder zunächst mit der wässrigen Flotte, enthaltend wenigstens einen Farbstoff F, bei einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 6,5 behandelt und anschließend in der Flotte einen pH-Wert von wenigstens 7,5 einstellt.

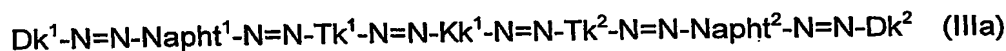
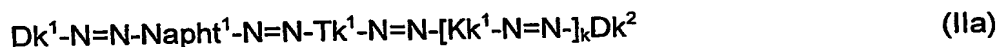
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Färbung als einstufiges Verfahren durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Färbung vor der Nachgerbung durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Färbung bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 60°C erfolgt.

13. Verwendung von Farbstoffen F, die wenigstens eine der in Anspruch 1 definierten, unter alkalischen Bedingungen aktivierbare Gruppe der Formel A aufweisen, zum Färben von Leder bei pH ≥ 7,5.

14. Farbstoffe F der allgemeinen Formeln IIa, IIIa oder IVa



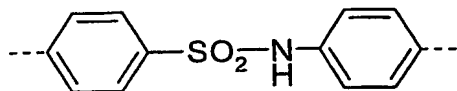
worin Dk<sup>1</sup>, Dk<sup>2</sup>, Napht<sup>1</sup>, Napht<sup>2</sup> und Kk<sup>1</sup> die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, k für 0 oder 1 steht, und worin Tk<sup>1</sup> und Tk<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen von Diphenyl, Diphenylmethan, 2-Phenylbenzimidazol, Phenylsulfonylbenzol, Phenylaminosulfonylbenzol, Diphenylamin, Stilben oder Phenylaminocarbonylbenzol abgeleiteten, zweiwertigen Rest stehen, der gegebenenfalls einen oder mehrere der folgenden Reste als Substituenten aufweisen kann: SO<sub>3</sub>H, COOH,

7

OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wobei Tk<sup>1</sup> in Formel IIa nicht für einen von Diphenylamin abgeleiteten Rest steht, wenn k = 0 ist, und wobei einer oder beide Reste Dk<sup>1</sup> und Dk<sup>2</sup> für einen Rest der Formel A, wie in Anspruch 1 definiert, stehen.

5

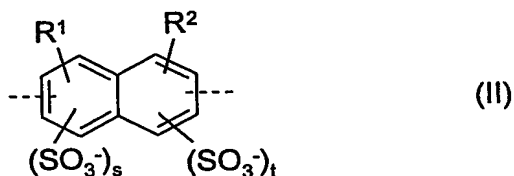
15. Farbstoffe nach Anspruch 14, worin Tk<sup>1</sup> und/oder Tk<sup>2</sup> in den Formeln IIa, IIIa oder IVa für einen Rest der allgemeinen Formel



10

steht, worin ---- die Bindungen zu den Azogruppen darstellen.

16. Farbstoffe nach Anspruch 14 oder 15, worin Napht<sup>1</sup> und/oder Napht<sup>2</sup> für einen bivalenten Rest der allgemeinen Formel



15

stehen, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, OH, NH<sub>2</sub> oder NHC(O)R<sup>3</sup> bedeuten, worin R<sup>3</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Maleinyl oder Phenyl steht, und wenigstens einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> von Wasserstoff verschieden ist, ---- die Bindungen zu den Azogruppen darstellen, s und t für 0 oder 1 stehen und die Summe s + t den Wert 1 oder 2 hat.

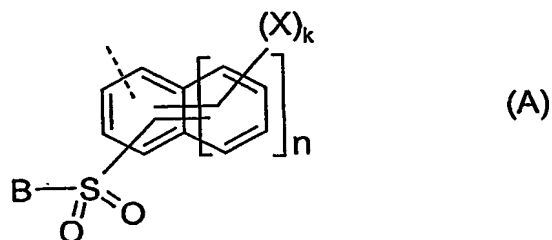
20

17. Farbstoffe nach einem der Ansprüche 14 bis 16, worin einer oder beide der Reste Dk<sup>1</sup> und Dk<sup>2</sup> für einen der in Anspruch 7 definierten Reste A1 bis A12 stehen.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Leder mit wenigstens einem Farbstoff F, der wenigstens eine unter alkalischen Bedingungen aktivierbare

5 Gruppe der Formel A;



aufweist, worin

10 ---- die Bindung zum Rest des Farbstoffmoleküls darstellt;

X für einen elektronenziehenden Rest steht,

k für 1, 2 oder 3 steht,

n 0 oder 1 bedeutet, und

15 B für eine Gruppe  $\text{CH}=\text{CH}_2$  oder eine Gruppe  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Q}$  steht, worin Q eine unter alkalischen Bedingungen abspaltbare Gruppe steht,

20 umfassend die Behandlung des Leders mit einer wässrigen Flotte, enthaltend wenigstens einen Farbstoff F, bei einem pH-Wert von wenigstens 7,5. Die vorliegende Erfindung betrifft auch neue Farbstoffe, die zum Reaktiv-Färben von Leder besonders geeignet sind.